



**Universidade de
Aveiro
2014**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Rafael Leal
Filipak**

**Calibração de Sistemas Automáticos de
Medição segundo a Norma EN 14181**



**Universidade de
Aveiro
2014**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Rafael Leal
Filipak**

Calibração de Sistemas Automáticos de Medição segundo a Norma EN14181

Relatório de estágio apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Prof.^a Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professor Doutor António José Barbosa Samagaio

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutor Miguel Sala Coutinho

Secretário Geral, Instituto do Ambiente e Desenvolvimento - IDAD

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Diversas foram as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e aos quais estou muito grato, nomeadamente:

Ao Eng.º José Alves Pereira e ao Eng.º Maximino Rodrigues pelo acolhimento, paciência e ensinamentos que passaram sem nenhuma hesitação.

A Professora Teresa Nunes por toda a orientação e disponibilidade ao longo destes meses.

Ao Professor Luís Tarelho por todo o apoio prestado.

A toda a equipa da Envienergy, com um especial agradecimento ao Pedro Nunes e Fábio Reis.

Ao meu colega e amigo Marcio Duarte pela ajuda e disponibilidade.

A APA, em especial ao Abel Martins pela disponibilidade.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante estes anos.

E acima de tudo à minha família e à Vânia, por todo o apoio, compreensão e força, fazendo com que tudo fosse mais fácil.

palavras-chave

Emissões gasosas, poluição atmosférica, fontes fixas, calibração, monitorização em contínuo, EN 14181, QAL 2, AST.

resumo

A poluição atmosférica é algo que preocupa a humanidade há muitos anos. Muitas são as fontes deste tipo de poluição, destacando-se as fontes fixas, onde por sua vez destacam-se o setor industrial, produção de energia e incineração de resíduos.

Um dos pontos mais importantes para a redução e controlo das emissões gasosas provenientes de fontes fixas é a sua monitorização, a qual normalmente é efetuada de maneira pontual ou contínua. Contudo é necessário garantir a qualidade dos dados adquiridos nas medições através de elementos, como por exemplo, a calibração.

No presente trabalho são apresentadas diferentes técnicas e normas utilizadas na monitorização de emissões gasosas, assim como aspectos importantes para garantir a qualidade na monitorização, com especial ênfase na norma EN 14181 – Quality assurance of automated measuring systems.

Foi realizado o levantamento do número de instalações sujeitas a monitorização em Portugal (pontual e contínuo), assim como o número de fontes com monitorização contínua existentes em Portugal e o número e tipo de equipamentos utilizados, com o objetivo de conhecer e caracterizar a situação no país. Para este último grupo foi ainda investigado quais as instalações que estão a aplicar a norma EN14181.

Por último, foram realizados ensaios de aplicação da norma EN 14181 em um analisador FTIR acoplado a uma instalação de combustão (caldeira a biomassa) existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro, os quais permitiram testar a exequibilidade de aplicação da Norma assim como identificar alguns condicionalismos decorrentes da mesma, assim como a sua adequação ao cumprimento da legislação em vigor.

keywords

Air emissions, atmospheric pollution, stationary sources, calibration, Continuous emission monitoring, EN 14181, QAL2, AST.

abstract

Atmospheric pollution concerns humanity for centuries. In the last decades, it achieves a fundamental role in our society once our development goes further. There are many sources responsible for this type of pollution. Energy sector, waste disposal and the industrial sector are the main stationary sources and share a large parcel when it address to air pollution.

One of the main point in order to reduce and control atmospheric emissions from the stationary sources is the work relies on monitoring. This process can be done in continuous or in a periodic way. It is imperative to guarantee that the acquired data on work field are reliable. To achieve significant and reliable data, equipment must be calibrated regularly.

In this work, different techniques and international and national standards are approached, in the field of atmospheric emissions monitoring, as well as the variables/parameters to guarantee its quality assurance, mainly supported on EN 14181 – Quality assurance of automated measuring systems.

This work is based on a inquiry amongst industrial installations that monitoring their emissions in Portugal. It includes periodic and continuous monitoring, and the equipment used to collect data. For the stationary sources with continuous monitoring, its been research which installations are following the EN 14181.

The practical basis of this work relies on applicattion of the EN 14181 in a FTIR analyzer placed in a combustion station located in the Environmental Department, University of Aveiro, which allowed to verify the feasibility of the EN 14181 and the suitability according to the legislation.

Índice

Índice de figuras	2
Índice de tabelas	3
Lista de siglas	4
1. Introdução	5
1.1. Enquadramento	5
1.2. Objetivos e estrutura	8
1.3. Descrição do estágio	9
2. Emissões gasosas	10
2.1. Instrumentos de gestão da qualidade do ar	10
2.2. Caracterização e contributo das fontes fixas na emissão de poluentes atmosféricos	14
3. Monitorização de emissões em fontes fixas - autocontrolo	20
3.1. Legislação aplicável	21
3.2. Tipos de monitorização – pontual e contínua	29
3.2.1. Monitorização pontual	33
3.2.2. Monitorização contínua – Sistemas automáticos de medição	35
3.3. Monitorização contínua vs pontual	37
3.4. A Qualidade na monitorização de emissões gasosas	38
3.5. Panorama da monitorização de fontes fixas em Portugal	47
4. Calibração de sistemas automáticos de medição em contínuo – Norma EN 14181:2004	51
4.1. Descrição	51
4.2. Metodologia para a calibração de SAM – QAL 2 e AST	53
4.3. Cartas de controlo – QAL3	65
5. Caso de estudo	67
5.1. Descrição	68
5.2. Resultados – Ensaios de aplicação, QAL 2	70
5.2.2. Medições em paralelo – determinação da função de calibração	75
5.2.3. Discussão dos resultados	84
5.3. Carta de controlo – QAL 3 (span)	85
6. Conclusões gerais	86
7. Referências	89
Anexo 1 - Medições paralelas FTIR vs Horiba	96
Anexo 2 – Cálculos auxiliares	97
Anexo 3 – Cálculos auxiliares para teste de variabilidade	98
Anexo 4 – Valores de k_v utilizados no caso de estudo	99
Anexo 5 – Plano de medições e folhas de campo (Caso de estudo)	100
Anexo 6 – Descrição dos métodos utilizados no caso de estudo (SRM)	111
Anexo 7 – Certificado de calibração – HORIBA P250	114
Anexo 8 – Certificados de calibração dos caudalímetros utilizados na diluição	117
Anexo 9 – Exemplo de carta de controlo para o caso de estudo – span Monóxido de Carbono	120
Anexo 10 – Certificado de conformidade do analisador – FTIR	121
Anexo 11 – Fórmulas para Cálculo de incertezas (Exemplo)	132

Índice de figuras

Figura 2-1 – Diretivas Europeias – Qualidade do ar	11
Figura 2-2 – Legislação Emissões Gasosas - Portugal	12
Figura 2-3 - Combustão e poluentes (Fonte: Baukal,2004)	15
Figura 2-4 – Emissões de GEE, por sector (adaptado de IPCC,2007)	16
Figura 2-5 – Fontes GEE em Portugal (Adaptado de APA,2014)	17
Figura 2-6 – Fontes pontuais consideradas no INERPA (Fonte: INERPA – APA,2011).....	18
Figura 2-7 – Emissões de alguns poluentes segundo o setor (INERPA – APA,2011).....	19
Figura 3-1 - Principais elementos para a estratégia de monitorização	21
Figura 3-2 –Considerações a ter em conta na escolha da técnica de monitorização	29
Figura 3-3- Exemplo de método manual	32
Figura 3-4- Processo de monitorização pontual	35
Figura 3-5- Cadeia de rastreabilidade	40
Figura 3-6- Sistema de diluição (exemplo)	42
Figura 3-7- Avaliação das medições para calibração de um equipamento (linearidade O ₂)	43
Figura 3-8- Exemplo genérico dos resultados de uma carta de controlo	44
Figura 3-9- Número de acreditações para os parâmetros mais comuns	48
Figura 3-10- Gráfico comparativo 2009 vs 2014 - nº de instalações com monitorização contínua	49
Figura 4-1 – Estrutura básica da EN 14181:2004 (Adaptado de Environment Agency-UK, 2008)	52
Figura 4-2-Diagrama para calibração e testes de variabilidade (Fonte: EN 14181)	57
Figura 4-3 – Exemplo de função de calibração –método A (Fonte: Technical Guidance Note (M20)).....	58
Figura 4-4 - Exemplo de função de calibração –método B (Fonte: Technical Guidance Note (M20)).....	59
Figura 4-5 – Exemplo de função de calibração –método C (Fonte: Technical Guidance Note (M20)).....	60
Figura 4-6 – Extrapolação do intervalo de calibração	61
Figura 4-7 – Passos para a calibração e teste de variabilidade – QAL2 (Fonte: EN14181:2004)	62
Figura 4-8 - Diagrama para calibração e testes de variabilidade (Fonte: EN 14181)	63
Figura 4-9 – Passos para a realização do teste de variabilidade e da função de calibração, assim como verificação da validade do intervalo de calibração válido.....	64
Figura 5-1 – Local dos ensaios	67
Figura 5-2 – Analisador em contínuo – FTIR (DAO).....	69
Figura 5-3 – Reta regressão linear para o CO ₂	72
Figura 5-4 – Reta regressão linear para o NO	73
Figura 5-5 - Reta regressão linear para o CO	74
Figura 5-6 – Função caso fosse utilizado o método a)	78
Figura 5-7 – Função de calibração utilizada – método b)	78
Figura 5-8 - Função caso fosse utilizado o método a).....	80
Figura 5-9 - Função de calibração utilizada – método b)	81
Figura 5-10 - Função de calibração utilizada – método a).....	83
Figura 5-11 - Gráfico carta de controlo - span CO	86

Índice de tabelas

Tabela 1.1- Parâmetros Envienergy	9
Tabela 2-1- Exemplos de processos industriais que requerem combustão (Adaptado de Hewitt et. al,1994)	15
Tabela 2-2 - Poluentes atmosféricos e principais processos que os originam.	15
Tabela 3-1 – Instalações abrangidas pelos DL's 78/2004 e 127/2013	22
Tabela 3-2 – Periodicidade para monitorização pontual	24
Tabela 3-3 – Principais técnicas e parâmetros – AMS	32
Tabela 3-4 – Normas de referência e princípio de medição - Europa.....	34
Tabela 3-5 – Normas Europeias e Guias técnicos – monitorização contínua	36
Tabela 3-6 – Características importantes na monitorização de poluentes gasoso em fontes fixas – contínuo vs pontual (Adaptado de JRC,2013 e Environment Agency - UK, 2013)	37
Tabela 3-7 - Interferentes	39
Tabela 3-8 – Procedimentos de um laboratório acreditado - Exemplo Envienergy	46
Tabela 3-9 - Número de instalações que realizam autocontrolo das emissões gasosas.....	47
Tabela 3-10 - Instalações a realizar monitorização contínua em Portugal atualmente.....	49
Tabela 3-11 - Equipamentos utilizados na monitorização contínua pelas instalações em Portugal.....	50
Tabela 4-1 – Elementos que devem integrar os testes funcionais (extrativos vs não extrativos)	53
Tabela 5-1 – Descrição da fonte.....	68
Tabela 5-2- Características técnicas relevantes.....	69
Tabela 5-3 Equipamentos	70
Tabela 5-4 – Padrões Utilizados	70
Tabela 5-5 – Resultados da verificação zero e span.	71
Tabela 5-6 – Dados teste lineariedade	72
Tabela 5-7 – Resultados lineariedade CO ₂	72
Tabela 5-8 - Dados teste lineariedade.....	73
Tabela 5-9 - Resultados lineariedade NO	73
Tabela 5-10 - Dados teste lineariedade	74
Tabela 5-11 - Resultados lineariedade CO.....	74
Tabela 5-12 – Tempo de resposta do AMS	75
Tabela 5-13 – Métodos utilizados (SRM)	76
Tabela 5-14 – VLE e IC 95% para os parâmetros em estudo.....	77
Tabela 5-15 – Pares de medição CO ₂ (base húmida)	77
Tabela 5-16 – Valores do AMS após função de calibração (condições de referência,base seca)	79
Tabela 5-17 – Resultados variabilidade	79
Tabela 5-18 - Resumo resultados CO ₂	79
Tabela 5-19 - Pares de medição NO.....	80
Tabela 5-20 - Valores do AMS após função de calibração (condições de referência,base seca e corrigido para 17% de Oxigénio).....	81
Tabela 5-21 - Teste de variabilidade.....	81
Tabela 5-22 - Resumo resultados NO	82
Tabela 5-23 - Pares de medição CO (base húmida)	82
Tabela 5-24 - Valores do AMS após função de calibração (condições de referência,base seca e corrigido para 17% de Oxigénio).....	83
Tabela 5-25 – Resultados variabilidade	83
Tabela 5-26 - Resumo resultados CO	84

Lista de siglas

APA – Agência Portuguesa do Ambiente
AMS – Automated measuring system
AST - Annual Surveillance Test
CAFE – Clear Air for Europe
CEM – Continuous monitoring system
CCDR – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
DMM – Dispositivo de monitorização e medição
FID – Flame ionization detector
FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy
GUM – Guide to the expression of uncertainty in measurement
IPAC – Instituto português de acreditação
IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change
IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control
LCPD – Large Combustion Plant Directive
NDIR – Nondispersive Infrared Detection
NDUV – Nondispersive Ultraviolet analyser
PTS – Partículas totais em suspensão
QAL 1 – Primeiro nível de qualidade
QAL 2 – Segundo nível de qualidade
QAL 3 – Terceiro nível de qualidade
SRM – Standard reference method
VLE – Valor limite de emissão
WID – Waste incineration directive

Introdução

“Air quality issues are perceived as an increasing priority for industry today. The air around us contains a number of substances, which may impair the health of humans, animals as well as plants; and the various air pollutants adversely affect the human health to different degrees. The major man made sources of the pollutants are often identified with stationary sources like, smoke stacks of power plants, manufacturing facilities, waste incinerators etc. Any pollution control program can be effective only if emission of the pollutants is controlled at the source itself, which in turn makes it imperative to have a very accurate, highly reliable and easily usable monitoring system. Stack emission monitoring is a fairly routine event at US and European process plants”

Mohiuddin, 2011

1.1. Enquadramento

O mundo como conhecemos mudou drasticamente no último século. A vida se tornou mais fácil e mais confortável devido aos avanços tecnológicos e industriais observados nas últimas décadas, pelo menos em várias partes do planeta. No entanto também trouxe consequências negativas, como a degradação da qualidade do ar que respiramos.

Segundo a World Health Organization, a poluição atmosférica pode ser definida como a contaminação do ar (interior ou exterior) por qualquer agente químico, físico ou biológico. Para além dos diversos efeitos nocivos, a poluição atmosférica é também transfronteiriça, questões estas que levam a poluição atmosférica a ser um dos principais motivos de preocupação a nível mundial.

A contaminação da atmosfera e alteração das suas características, pode ocorrer tanto como consequência de processos naturais como da atividade antropogénica, a qual é possivelmente o factor mais significativo, dado atualmente a maior parte da poluição atmosférica, tal como ela é entendida, estar diretamente relacionada com as atividades do Homem, destacando-se a utilização de combustíveis fósseis para a produção industrial, transportes e produção de energia (Cooper et al., 2002).

O ar limpo é um dos requisitos básicos para a saúde e bem-estar do Homem, no entanto a poluição atmosférica continua a representar uma ameaça significativa para a saúde em todo o mundo (WHO, 2006). Estima-se que, globalmente, 24% de perda de anos de vida saudável e 23% de todas as mortes prematuras sejam consequências da poluição em geral, percentagens que passam para 36% relativamente à morte de crianças entre os 0 e 14 anos. Em números, estima-se que, apenas a poluição atmosférica, seja responsável por cerca de 2 milhões de mortes prematuras e 52 milhões de perda de anos de vida saudável, entrando desta forma na lista dos 10 maiores riscos mundiais e entre os 6 maiores riscos nos países em desenvolvimento do continente asiático (HEI, 2012).

Os problemas de poluição atmosférica não são recentes, pois para além de episódios associados a processos naturais, a poluição do ar tornou-se um sério problema desde que o Homem descobriu a utilidade do fogo (Godish, 2004). A história regista, por exemplo, que em Roma, há mais de 2 mil anos surgiram as primeiras reclamações sobre o assunto e em Inglaterra no século XIII, o Rei Eduardo proibiu a queima de carvão durante as sessões parlamentares devido ao fumo e odor produzidos (Braga et al., 2005). No entanto, a origem da

poluição atmosférica moderna pode ser atribuída a Inglaterra do século XVIII, com o nascimento da Revolução Industrial (período pré-industrial), sendo inclusive a atmosfera atual diferente da atmosfera natural existente antes da Revolução Industrial, em termos de composição química (Daly et al, 2007). Com o passar dos anos, após a Revolução Industrial, os problemas continuaram a crescer, tendo o século XX sido marcado com diversos episódios que aumentaram a preocupação dos governantes relativamente a esta temática. Em 1911 ocorreu o primeiro grande desastre decorrente de um episódio de poluição atmosférica em Londres, onde morreram 1150 pessoas (Braga et al., 2005). Contudo foi no período de 1925-1950 que os problemas e soluções relativos a poluição atmosférica emergiram (Stern et al., 1984), onde os riscos para a saúde começaram a ser evidentes, com estreita relação com os episódios que foram acompanhados por um grande impacto na mortalidade e morbilidade (Ré, 2009). Em 1930, na região do Vale do Meuse, Bélgica, condições meteorológicas desfavoráveis impediram a dispersão de poluentes, levando a um aumento de doenças respiratórias e ao registo de 63 mortes na primeira semana. Em 1948, na cidade de Donora (Pensilvânia, Estados Unidos), um episódio de inversão térmica também impediu a dispersão de poluentes resultantes da queima de combustíveis nas indústrias locais, ocasionando a morte de 20 pessoas e milhares de internamentos hospitalares devido a problemas respiratórios. Em 1950, na cidade de Poza Rica, México, devido as condições meteorológicas juntamente com a libertação de gases tóxicos por parte de uma indústria local, 22 pessoas morreram e cerca de 320 foram hospitalizadas. Embora não esteja associado a poluição industrial, foi em Londres, no ano de 1952, que ocorreu o episódio mais dramático e que mais vidas humanas custou. Cerca de 4000 pessoas morreram devido a uma inversão térmica persistente que impediu a dispersão de poluentes resultantes, principalmente, da queima de carvão nos aquecedores domésticos. Em 1984, outro evento que marcou a história, ocorreu em Bhopal na Índia tornando-se no pior acidente industrial ocorrido. Neste episódio, uma fábrica de pesticidas acidentalmente libertou para a atmosfera um gás extremamente tóxico, levando a morte instantânea de mais de 4 mil pessoas devido ao envenenamento por isocianeto de metilo, para além de diversos outros impactos na saúde da população local.

São diversas as fontes de poluentes atmosféricos, as quais dividem-se em dois grandes grupos. Um refere-se às fontes naturais que englobam, por exemplo, erosão do solo, emissões biogénicas, decomposição animal e emissões de vulcões. O outro grupo refere-se às fontes antropogénicas, que englobam processos industriais, transportes e processos de combustão no geral. Em relação as fontes antropogénicas, de modo geral as fontes emitem todas os mesmos componentes, mas em proporções diferentes (Fenger et. al, 1998). Para além da divisão nestes dois grandes grupos, as fontes de poluentes atmosféricos são divididas da seguinte forma:

- Fontes pontuais: instalações industriais/produção de energia. Dado a maior dimensão, justifica-se o seu tratamento individual;
- Fontes em área: referem-se a emissões difusas numa determinada área, como por exemplo, conjunto de pequenas indústrias, redes viárias urbanas e fontes naturais;
- Fontes em linha: estão associadas a fontes móveis (meios de transporte);

Podemos ainda considerar fontes fixas, que segundo definição da EPA, englobam às fontes pontuais e algumas fontes em área como pequenas indústrias e outras instalações que emitam poluentes para a atmosfera.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados quanto ao estado físico (partículas e gases), origem (primários ou secundários) e composição química (orgânicos ou inorgânicos). São

muitos e variados os poluentes existentes, por isso abaixo são citados alguns dos mais importantes quanto as emissões atmosféricas:

- Partículas em suspensão: PM_{10} , $PM_{2.5}$, pigmentos de tinta, partículas minerais, carbono negro, entre outros;
- Óxidos de enxofre (SO_x);
- Óxidos de azoto (NO_x);
- Monóxido de Carbono (CO);
- Compostos orgânicos: Compostos orgânicos voláteis (COV's) e hidrocarbonetos, por exemplo;
- Metais;
- Dioxinas e furanos;
- Sulfureto de hidrogénio (H_2S);
- Compostos halogenados;

A atmosfera é um importante meio de transporte ou transformação de poluentes. Os poluentes citados anteriormente são emitidos diretamente pelas fontes, ou seja, são considerados poluentes primários. No caso dos poluentes secundários, estes resultam de reações químicas a partir dos poluentes primários (Cooper et al., 2002) ou mesmo pela reação dos constituintes normais da atmosfera. Estas reações podem ser químicas, térmicas ou fotoquímicas, resultando por exemplo, na formação de ozono troposférico a partir da reação de NO_x na presença de luz solar (reação fotoquímica).

Não existindo dúvidas quanto aos problemas gerados pela poluição do ar, verificou-se ser necessário tomar medidas para controlar este tipo de poluição. No entanto, como em qualquer outra situação, apenas podemos controlar e gerir o que conhecemos. Por isto, torna-se fundamental efectuar a monitorização dos poluentes, pois apesar de se conseguir definir a qualidade do ar de maneira qualitativa através de, por exemplo, verificação da redução da visibilidade causada por alguns poluentes e danos em edifícios, apenas de modo quantitativo se podem criar bases para o desenvolvimento de programas de controlo da poluição atmosférica, dado a proteção e melhoria da qualidade do ar necessitar de dados abrangentes e fiáveis. Em outras palavras, a monitorização do tipo e da concentração de poluentes presentes na atmosfera é uma parte importante na implementação e melhoria das estratégias para controlo da qualidade do ar, assim como para a determinação de valores limite de emissão. De uma maneira geral, a monitorização da poluição atmosférica pode incidir sobre o ar ambiente, recorrendo às redes de monitorização, ou então diretamente sobre às fontes, como no caso das fontes fixas. A monitorização de emissões representa uma importante e crítica questão para a avaliação da performance ambiental de instalações industriais e para a verificação dos níveis de emissão após a implementação das melhores técnicas disponíveis no processo e controlo da poluição atmosférica. De maneira sintetizada e geral, a monitorização da poluição atmosférica possui os seguintes objetivos:

- Fornecer para o público em geral, dados sobre a poluição atmosférica em tempo útil.
- Apoiar o cumprimento das normas de qualidade de ar, valores limites de emissão e desenvolvimento das estratégias de emissões.
- Apoiar estudos de investigação relacionados com a poluição atmosférica.
- Controlo de processos.

Sendo a monitorização fundamental para a melhoria da qualidade do ar, é necessário que os resultados das medições sejam fiáveis e revelem, com segurança, as concentrações reais dos poluentes existentes sendo por isso necessário garantir a qualidade das medições de modo a

produzir dados completos, representativos e de precisão e exatidão conhecidas (EPA,1994). Para tal, recorre-se a ciência denominada Metrologia, a qual abrange todos os aspectos teóricos e práticos que asseguram a exatidão exigida num processo, procurando garantir a qualidade de produtos e serviços através da calibração de instrumentos de medição e da realização de ensaios (VIM,2008). Neste contexto a calibração assume um papel fundamental e pode ser definida como uma operação que, em condições especificadas, num primeiro passo, estabelece a relação entre os valores da grandeza com incertezas de medição provenientes de padrões e as indicações correspondentes com incertezas de medição associadas e, num segundo passo, usa esta informação para estabelecer uma relação para obter o resultado de medição de uma indicação (VIM,2008).

1.2.Objetivos e estrutura

Este relatório de estágio tem como principais objetivos dar resposta aos seguintes pontos:

- Pesquisa e compilação de diversas normas, guias e outras bibliografias relevantes para a monitorização de emissões gasosas em fontes fixas e calibração de sistemas automáticos de medição.
- Verificação do panorama atual em Portugal, relativamente monitorização de emissões gasosas em fontes fixas.
- Realizar um levantamento do número de analisadores automáticos instalados nas chaminés de fontes fixas em Portugal, e desses verificar quais estão a ser calibrados e controlados de acordo com a norma EN 14181.
- Estudo dos tipos de cartas de controlo que poderão ser utilizadas no nível QAL 3 da EN 14181.
- Realização de ensaios de calibração segundo o nível QAL 2 da EN14181 em um analisador automático instalado no departamento de Ambiente e Ordenamento.

Para cumprir os objetivos , este relatório está estruturado da seguinte maneira:

- Capítulo 1: Breve introdução, definição dos objetivos e descrição da empresa onde o estágio decorreu, assim como as atividades envolvidas.
- Capítulo 2: Numa primeira parte é feita referência aos instrumentos legais existentes na Europa e Portugal relativamente a qualidade do ar e emissões gasosas em fontes fixas. Numa segunda etapa é realizada uma revisão bibliográfica para caracterização das fontes fixas, assim como o peso destas fontes em Portugal.
- Capítulo 3: Inicialmente é realizada uma revisão bibliográfica relativamente as questões envolvidas na monitorização de poluentes em fontes fixas, assim como as exigências legais em vigor no território nacional. Posteriormente são referidos aspetos muito importantes relativamente a qualidade dos dados obtidos. Por fim, o capítulo é concluído com o levantamento do panorama atual em Portugal da monitorização de emissões gasosas em fontes fixas.
- Capítulo 4: Descrição detalhada da EN 14181 e referência ao número de instalações que a utiliza em Portugal.
- Capítulo 5: Descrição do caso de estudo e apresentação dos resultados.
- Capítulo 6: Conclusões

1.3.Descrição do estágio

O estágio decorreu na empresa Envienergy Lda , sedeadada em Aveiro e que presta serviços nas seguintes áreas:

- Emissões Gasosas (Medições In Situ)
- Calibração de sistemas automáticos de medição
- Qualidade do Ar
- Energia (Auditorias e Planos de Racionalização)
- Certificação Energética
- Acústica e Vibrações
- Higiene e Segurança no Trabalho
- Consultadoria Ambiental, Energética e de Higiene e Segurança
- Calibração e Aluguer de Equipamentos
- Formação

No que respeita as emissões gasosas, a Envienergy é um laboratório que realiza a monitorização dos seguintes parâmetros:

Tabela 1.1- Parâmetros Envienergy

Parâmetro	Método de detecção		Norma de referência
CO ₂	NDIR	A	IT008*; revD(ISO 12039:2001 e ISO 10396:2007)
CO	NDIR	A	EN 15058:2006 IT008 revD ^{a)}
O ₂	Célula electroquímica	A	EN 14789:2005
	Paramagnético	A	IT008 revD ^{b)}
NO, NO ₂	Célula electroquímica	A	EN 14792:2005
	Quimiluminiscência	A	IT008 revD ^{c)}
SO ₂	Célula electroquímica	A	IT008*; revD (NP 4348:1997 e ISO 10396:2007)
SO ₂	Titulometria	A	EN 14791:2005
H ₂ S	Titulometria	A	VDI 3486-2: 1979
Metais (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e V) ⁽¹⁾	Absorção Atómica/ ICP	A	EN 14385:2004
Metais (Pd, Pt, Se, Sn, Te, Zn) ⁽¹⁾		NA	Baseado na EN 14385:2004
Metais (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, P, Se, Ag, Ti, Zn) ⁽¹⁾	Absorção Atómica/ ICP	A	IT012*; revD (EPA 29:2000)
Metais (Sb, V, Pd, Pt, Sn, Te) ⁽¹⁾		NA	Baseado na EPA 29:2000
Mercurio ⁽¹⁾	AAS	A	EN 13211:2001/AC:2005
Halogenados (Cl ₂ , Br ₂ , HF, HCl, HBr) ⁽¹⁾	Cromatografia Iónica	A	IT020*; revC (EPA 26A: 2000)
Cloretos ⁽¹⁾	Cromatografia Iónica	A	EN 1911:2010
Fluoretos	Eléctrodo Selectivo	A	IT011*; revC (ISO 15713:2006)
HCN ⁽¹⁾	Cromatografia Iónica	NA	EPA CTM-033
NH ₃ ⁽¹⁾	Cromatografia Iónica	NA	EPA CTM-027
COV	FID	A	NP EN 13526:2009 IT010*; revD (EPA 25A: 2000)
COVNM	FID	NA	ISO 25140:2010
	GD-FID	A	EN 13649:2001
COV (especificação) ⁽¹⁾	Cromatografia Gasosa	A	EN 13649:2001
H ₂ O	Gravimetria	A	EN 14790:2005
Velocidade e Caudal Volumétrico	Pitot tipo S	A	NP ISO 10780:2000
PCDD/PCDF'S ⁽¹⁾	HRGC/HRMS	A	EN 1948-1:2006 (Método da sonda arrefecida)
PAH's ⁽¹⁾	HPLC/GC-FID/MS	A	ISO 11338-1:2003 (Método da sonda arrefecida)
			NP EN 13284-1:2009
PTS	Gravimetria	A	IT059*; revB (ISO9096: 2003/Cor1:2006)
			IT016*; revD (EPA5:2000)

A – Acreditado pelo IPAC ; NA – Não acreditado ; IT – Método interno

O trabalho de estágio, numa primeira fase que ocorreu durante o primeiro mês, envolveu a familiarização e integração com a organização e os trabalhos correntes aí realizados. Após este período o trabalho foi desenvolvido no sentido de dar resposta aos objetivos estabelecidos apresentados em 1.2.

As atividades realizadas ao longo do estágio consistiram em:

- Familiarização na empresa, com o sistema interno de trabalho e normas de funcionamento;
- Estudo e análise das instruções de trabalho referentes a ensaios laboratoriais, ensaios de campo e tratamento e comunicação de resultados (relatórios);
- Levantamento do número de instalações sujeitas a monitorização em contínuo, assim como o número de fontes existentes em cada uma, através do contato com a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) e através do contato direto com as empresas.
- Realização (supervisionada) de relatórios de monitorização pontual de emissões gasosas;
- Acompanhamento de trabalhos de campo - monitorização pontual de emissões gasosas e calibração de sistemas automáticos de medição (QAL 2 e AST).
- Acompanhamento das rotinas de calibração e manutenção dos equipamentos do laboratório.
- Participação em outras áreas da empresa, nomeadamente monitorização de ar ambiente, ar laboral e ruído ambiental.

2. Emissões gasosas

2.1. Instrumentos de gestão da qualidade do ar

O sucesso na redução da poluição atmosférica e proteção da saúde pública e bem-estar requer a seleção e implementação de estratégias e táticas apropriadas. Podem ser adotadas diversas estratégias, que incluem gestão da qualidade do ar, estabelecimento de limites de emissão e instrumentos económicos (Godish,2004). Mais especificamente pode-se falar em medidas de regulamentação direta, como as normas de emissão, quotas, proibições, normas tecnológicas (BAT), licenças de descarga, instrumentos económicos como as taxas de emissão, incentivos, acordos voluntários e direitos transacionáveis de emissão. Por fim, pode-se também considerar os instrumentos de informação, onde o controlo e minimização da poluição é feito através da opinião pública ambientalmente consciencializada (Azevedo,2011).

A qualidade do ar é um campo onde a Comissão Europeia tem sido muito pró-ativa em definir uma abrangente estratégia e metodologia de implementação (AQUILA,2009). O principal objetivo da legislação europeia em qualidade do ar é a proteção da saúde humana e da natureza. O foco é manter uma boa qualidade do ar em áreas limpas e melhorar a qualidade do ar nas áreas urbanas e industrializadas. Os VLE's (Valores Limites de Emissão) estabelecidos pela União Europeia servem como referência para as legislações nacionais dos estados-membros.

A necessidade de melhorar a qualidade do ar levou os estados-membros e a União Europeia a implementar várias atividades e a adoptar convenções internacionais lançadas pelas Nações Unidas, focadas no estabelecimento de normas para a qualidade do ar e fazendo com que

emissões de grandes instalações de combustão e de outras fontes fossem reduzidas, assim como melhorias nos combustíveis utilizados (Lopes,2011).

Na Europa o primeiro documento que mencionou a monitorização de emissões gasosas em fontes fixas foi a Diretiva 84/360/EEC, que visava combater a poluição atmosférica proveniente da atividade industrial. Contudo alguns estados-membros já possuíam regulamentos que poderiam exigir a monitorização. Em Portugal foi publicada em 1980 o primeiro diploma legal sobre poluição atmosférica (DL 255/80), onde foi reconhecida a degradação da qualidade ambiental devido a intensificação do desenvolvimento económico na altura, para além de reconhecer áreas geográficas específicas a ser objeto de ações de redução e controlo da poluição atmosférica. Um ano depois, em 1981, foi aprovado o Regulamento Geral das Comissões de Gestão do Ar, que eram organismos técnicos criados em áreas de forte concentração industrial ou urbana, com o fim de promoverem a gestão da qualidade do ar da zona em que estão implantadas

Mais recentemente, na União Européia existe uma Diretiva-Quadro que enquadra uma série de legislação posterior (Diretivas-filhas) relativa à fixação dos valores a cumprir para os poluentes por ela abrangidos. Estabelece como pilar para a sua implementação um procedimento comum para a UE sobre a troca de informação e dados relativos a redes e estações de monitorização de qualidade de ar, incluindo informação do público.

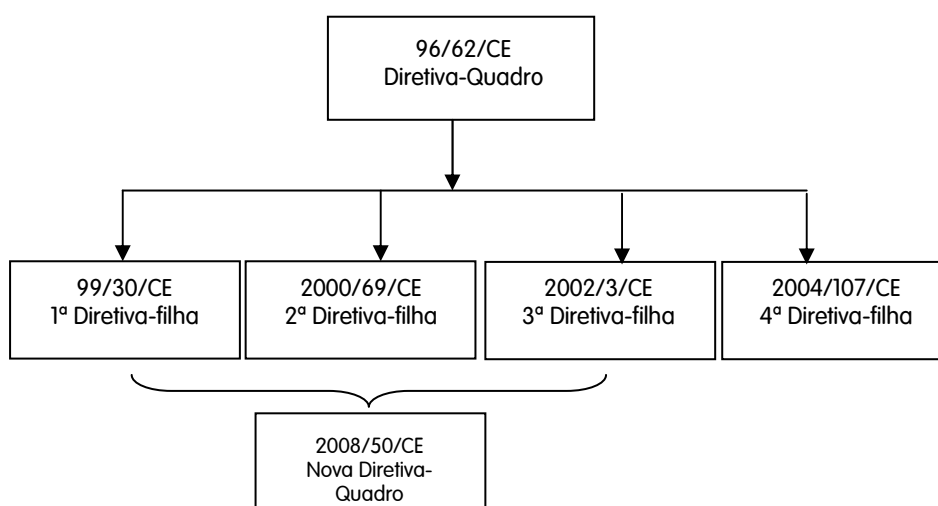


Figura 2-1 – Diretivas Europeias – Qualidade do ar

Uma das estratégias internacionais adoptadas foi a Convenção sobre Poluição do Ar Transfronteiriça de Longa Distância (CLRTAP) – UNECE, a qual foi o primeiro instrumento a lidar com os problemas de poluição do ar numa base regional. A Convenção inclui 8 Protocolos específicos, destacando-se o EMEP, o do Enxofre e o de Gotemburgo.

Outro importante programa na Europa é o CAFE (Clean Air For Europe), instituído ao abrigo do Sexto Programa de Acção em matéria de Ambiente, que visa a adoção de uma estratégia integrada e de longo termo para proteção contra os efeitos da poluição atmosférica na saúde e no ambiente.

A estratégia para a manutenção ou melhoria da qualidade do ar na Europa passa também por abordar e regulamentar as emissões gasosas provenientes de fontes fixas, dado o significativo impacto destas fontes na qualidade do ar. Relativamente a esta questão, a União Européia adotou uma abordagem integrada de controlo e prevenção da poluição (IPPC). Neste âmbito,

existe a **Diretiva 2010/75/EC**, que segundo a Comissão Europeia tem como objectivo evitar ou minimizar as emissões poluentes na atmosfera, água e solo, assim como os resíduos provenientes de instalações industriais e agrícolas, com o objectivo de atingir um elevado nível de protecção do meio-ambiente e da saúde. Esta Diretiva substitui definitivamente as seguintes diretivas:

- Directiva 78/176/CEE relativa aos resíduos provenientes da indústria do dióxido de titânio;
- Directiva 82/883/CEE relativa às modalidades de vigilância e controlo dos meios afectados por descargas provenientes da indústria do dióxido de titânio;
- Directiva 92/112/CEE relativa à limitação dos resíduos provenientes da indústria do dióxido de titânio;
- Directiva 1999/13/CE relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV);
- Directiva 2000/76/CE relativa à incineração de resíduos;
- Directiva 2008/1/CE relativa à prevenção e controlo integrados da poluição;
- Directiva 2001/80/CE relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.

Em Portugal, a legislação aplicada as emissões gasosas de fontes fixas é apresentada na figura 2.2.

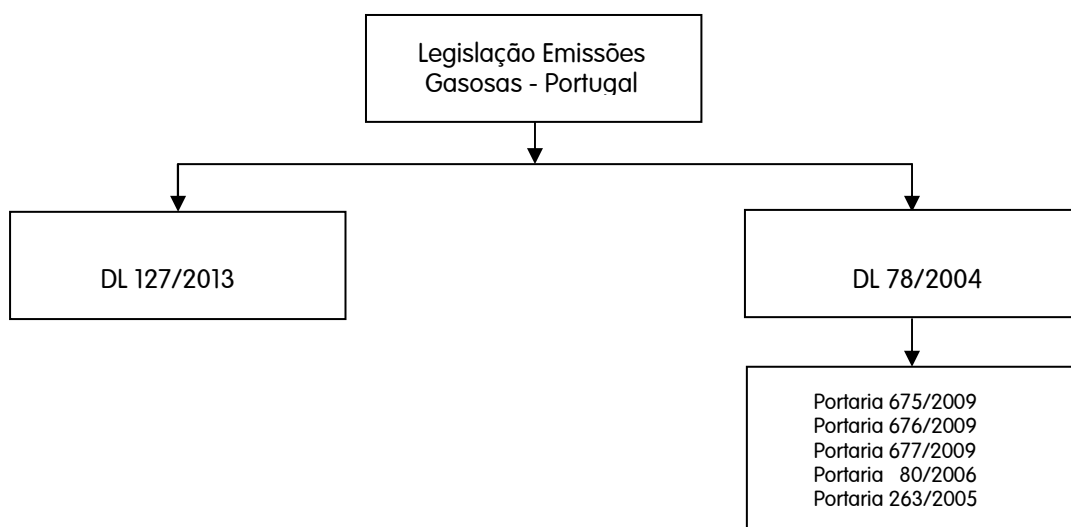


Figura 2-2 – Legislação Emissões Gasosas - Portugal

DL 127/2013

Este Decreto-Lei estabelece o regime das emissões industriais (REI) aplicável à prevenção e controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou a reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, procedendo a transposição da Diretiva 2010/75/EC. O DL 127/2013 engloba (e consequentemente revoga) cinco regimes legais:

- Prevenção e controlo integrado da poluição proveniente de certas atividades – Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de agosto;

- Limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes das grandes instalações de combustão – Decreto-Lei n.º 178/2003, de 5 de agosto;
- Incineração e co-incineração de resíduos – Decreto-Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril;
- Limitação da emissão de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações – Decreto-Lei n.º 242/2001, de 31 de agosto;
- Condições de licenciamento para a descarga, armazenagem, deposição ou injeção no solo de águas residuais ou de resíduos da indústria de dióxido de titânio – Portaria n.º 1147/94, de 28 de dezembro.

DL 78/2004

Este diploma estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera, fixando os princípios, objectivos e instrumentos apropriados a garantia de protecção do recurso ar, bem como as medidas, procedimentos e obrigações dos operadores das instalações abrangidas, com vista a evitar ou reduzir a níveis aceitáveis a poluição atmosférica originada nessas mesmas instalações. Este Decreto-Lei veio renovar o regime das emissões de poluentes até então estabelecido pelo DL 352/1990, possibilitando desta forma uma resposta mais eficaz e ajustada às necessidades desta área.

Atualmente o DL 78/2004 é regulado pelas seguintes portarias:

- Portaria 675/2009 - Fixa os valores limite de emissão de aplicação geral (VLE gerais) aplicáveis às instalações abrangidas pelo DL 78/2004.
 - Sem correcção de teor de oxigénio, excepto caso VLE sectorial;
 - Aplica-se a fontes sem processos de combustão;
 - Aplicação imediata dos VLE relativos aos compostos orgânicos voláteis, benzeno, cloreto de vinilo, acrilonitrilo e da supressão do VLE relativo ao monóxido de carbono.
- Portaria 676/2009 - vem substituir a tabela n.º 3 do anexo à Portaria n.º 80/2006, de 23 de Janeiro, que fixa os limiares mássicos máximos e mínimos de poluentes atmosféricos;
- Portaria 677/2009 - Fixa os valores limite de emissão (VLE) aplicáveis às instalações de combustão abrangidas pelo DL 78/2004.
- Portaria 80/2006 - Fixa os limiares mássicos máximos e mínimos de poluentes atmosféricos, que permitem estabelecer o regime de monitorização (contínuo ou pontual).
- Portaria 263/2005 - fixa novas regras para o cálculo da altura de chaminés e define as situações em que devem para esse efeito ser realizados estudos de poluentes atmosféricos.

2.2. Caracterização e contributo das fontes fixas na emissão de poluentes atmosféricos .

As atividades industriais desempenham um papel importante no bem-estar económico da Europa, contribuindo para um desenvolvimento economicamente sustentável. No entanto estas atividades também possuem um impacto muito significativo sobre o meio ambiente (Comissão Europeia,2014). De um modo geral, consideraram-se as seguintes fontes industriais:

- Metalúrgicas;
- Complexos siderúrgicos;
- Cimenteiras;
- Indústria Cerâmica;
- Refinarias de petróleo;
- Indústria farmacêutica;
- Indústria química;
- Celulose e papel;
- Agro-indústria;
- Indústria alimentar;
- Indústria do vidro;
- Indústrias extrativas;
- Indústria têxtil;
- Indústria madeireira;
- Outras indústrias transformadoras;

Mas como já referido anteriormente, as fontes fixas não englobam apenas a atividade industrial. No contexto deste trabalho, e com base na literatura e legislação existentes, consideram-se fixas as fontes de emissões associadas à:

- Produção de energia (Inclui co-geração);
- Indústria (combustão e processos de produção);
- Incineração de resíduos;
- Grandes instalações de combustão;
- Combustão não-industrial
- Produção e utilização de solventes;
- Manutenção e reparação de veículos;

As fontes domésticas também podem ser consideradas como fontes fixas e apesar da sua pequena dimensão e pelo facto da combustão de biomassa em lareiras ser praticamente realizada durante os meses mais frios, as suas emissões não devem ser menosprezadas (Gonçalves,2008), no entanto o presente trabalho apenas incide nas emissões provenientes de atividades económicas.

É corrente afirmar que, no geral, o processo de combustão está presente em quase todas as fontes de emissão e consequentemente, a maior parte dos poluentes atmosféricos possuem origem na combustão (Baukal, 2004). A combustão representa a tecnologia mais utilizada na produção de calor, podendo ainda estar associada directamente à produção de energia eléctrica, através da utilização de caldeiras e turbinas a gás, em sistemas de ciclo combinado, a que estão associadas elevadas taxas de eficiência energética.

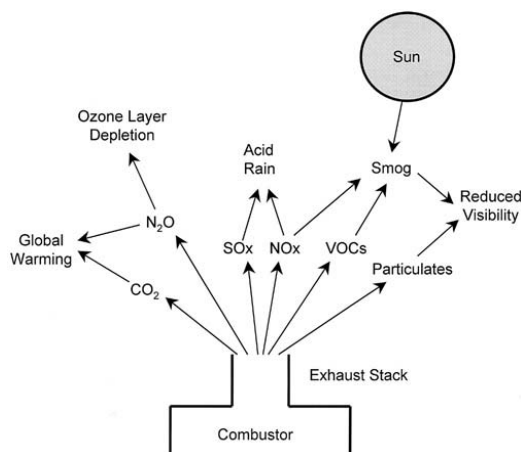


Figura 2-3 - Combustão e poluentes (Fonte: Baukal,2004)

De acordo com Hewitt et. al, a combustão está presente em diversos processos industriais. A tabela 2.1 cita alguns exemplos de processos que requerem combustão.

Tabela 2-1- Exemplos de processos industriais que requerem combustão (Adaptado de Hewitt et. al,1994)

Indústria	Processos que utilizam calor
Siderúrgia	Fundição, tratamento térmico
Química	Reações químicas, pirólise, secagem
Minerais não-metálicos (Tijolo, vidro, cimento, etc)	Queima, fornos, secagem, calcinação, modelagem
Fábrica de metais (ferro, aço e metais não-ferrosos)	Fornos, tratamento de imersão e calor, fusão, sinterização, cozimento
Papel e impressão	Secagem
Alimentar	Cozimento, secagem, etc

Contudo diversos são os processos que geram poluentes atmosféricos e inclusivamente alguns poluentes são gerados por mais que um processo. A tabela 2.2 resume os principais poluentes emitidos por fontes fixas, assim como exemplo(s) de processo(s) dos quais derivam:

Tabela 2-2 - Poluentes atmosféricos e principais processos que os originam.

Poluentes	Principais processos/fontes
PTS	-Combustão (com principal incidência em queimadores e caldeiras a gás, óleo, nafta, coque e fuel-óleo); - Fornos de indústria cerâmica, cimenteira, vidro e fundição; -Decapagem, rebarbagem, soldadura;
COV, COVNM	- Combustão; -Processos que utilizam solventes; -Processos químicos;
CO	- Combustão; -Processos químicos
NO _x	- Combustão

Poluentes	Principais processos/fontes
SO ₂ e H ₂ S	-Combustão (principalmente fontes em que o combustível possui teores de enxofre mais elevados); -Processos químicos;
Metais pesados	-Combustão (fontes em que o combustível tem na sua composição metais pesados); -Decapagem, rebarbagem, soldadura, fundição; -Incineração de resíduos;
Compostos orgânicos fluorados (F)	- Fornos (cerâmicas e cimenteiras)
Compostos orgânicos clorados (Cl)	-Fornos (cerâmicas e cimenteiras) -Processos químicos
Cl ₂ , Br	-Processos químicos
Dioxinas e furanos	-Queima de combustíveis orgânicos
Hidrocarbonetos	-Combustão (combustíveis fósseis)

De acordo com dados do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) verifica-se que a atividade industrial e a produção de energia são as principais fontes dos gases com efeito estufa (GEE), tornando-se evidente a influência que estas fontes fixas possuem na poluição atmosférica.

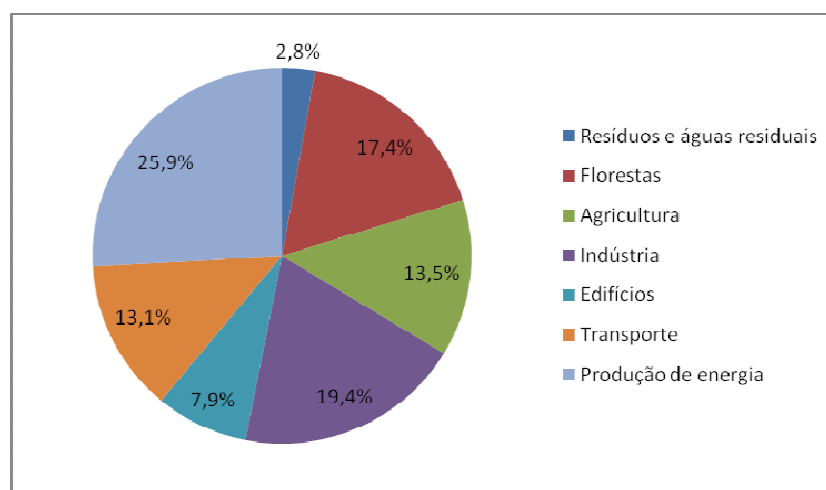


Figura 2-4 – Emissões de GEE, por sector (adaptado de IPCC, 2007)

Em relação ao consumo energético, de acordo com o documento "Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2007)", cerca de 85% da energia disponível é consumida por indústrias de consumo intensivo, como indústrias ligadas ao ferro e aço, metais não-ferrosos, químicos e fertilizantes, refinarias de petróleo, cimento, papel e celulose.

Em Portugal, através dos dados disponibilizados no documento "*Portugal National Inventory on Greenhouse Emissions, 1990-2012*", elaborado pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) (2014), verifica-se que é o setor da energia (onde inclui a produção e transformação de energia, combustão na indústria, transportes e combustão residencial/serviços, o principal responsável pela emissão dos GEE).

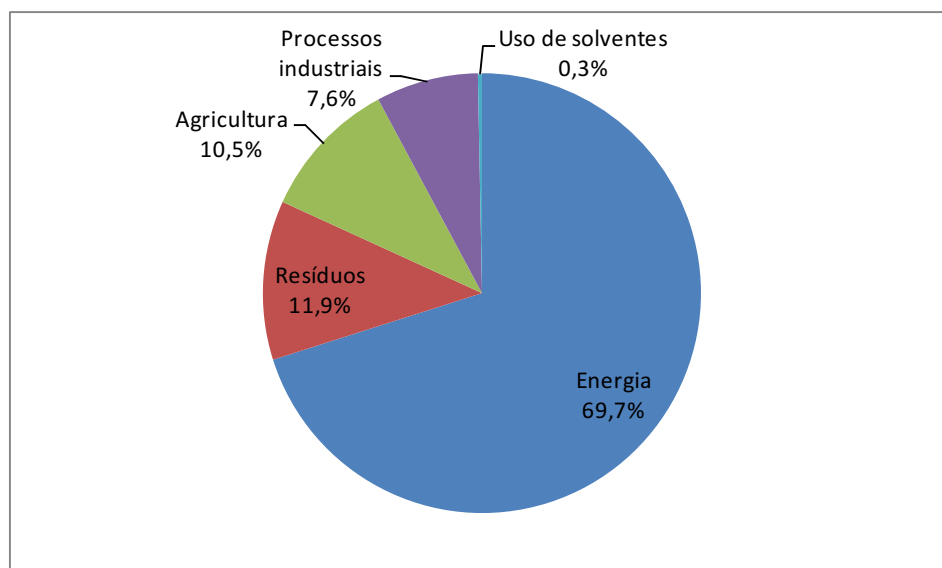
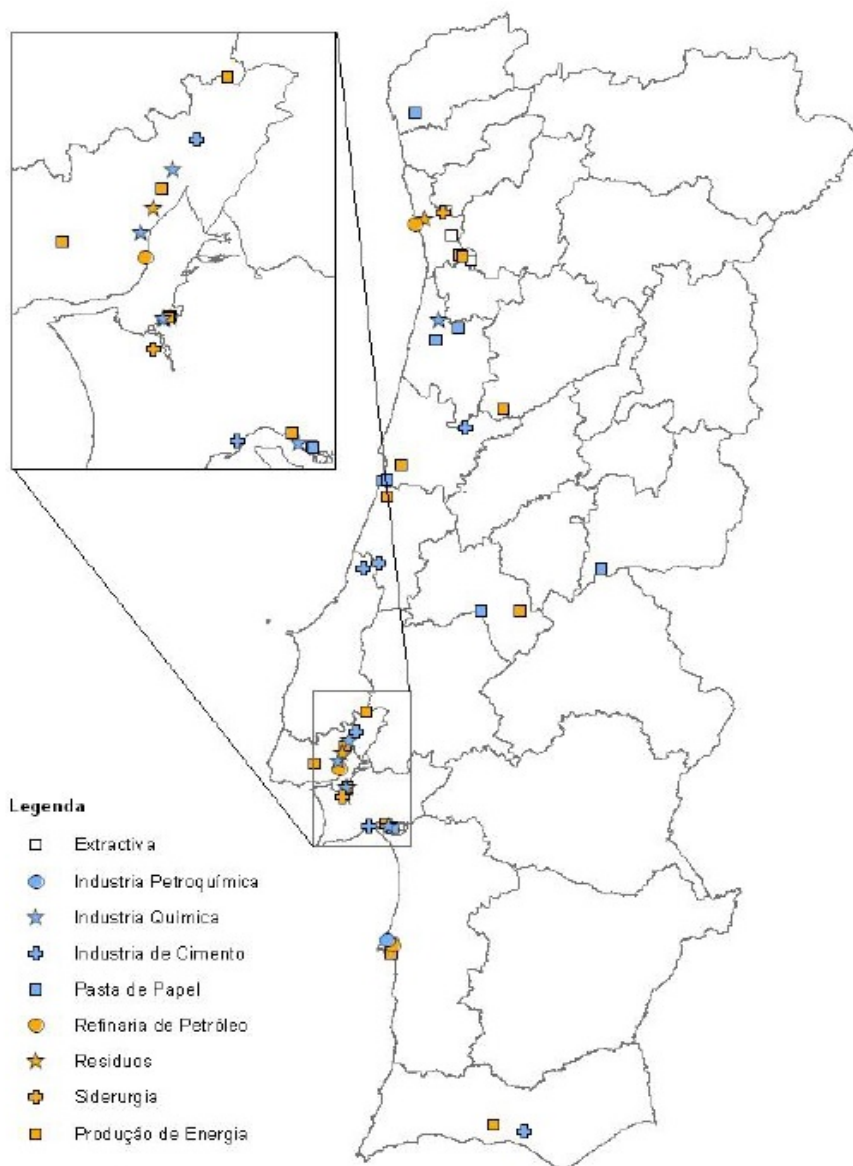


Figura 2-5 – Fontes GEE em Portugal (Adaptado de APA,2014)

Através do documento "*Emissões de poluentes atmosféricos por concelho, 2009*", publicado em 2011, também pela APA, é possível avaliar e comparar, em maior detalhe, com outras fontes o contributo das emissões de poluentes atmosféricos resultantes de fontes associadas à produção de energia, combustão industrial e processos industriais. Este documento, envolveu a identificação das principais fontes pontuais, onde as emissões foram calculadas de forma individualizada. As emissões de todas as outras fontes foram apresentadas como fontes em área. Os poluentes considerados foram o SO₂, NO₂, NH₃, COVNM; CO; PM₁₀, Pb, Cd, Hg, CH₄, N₂O e CO₂.

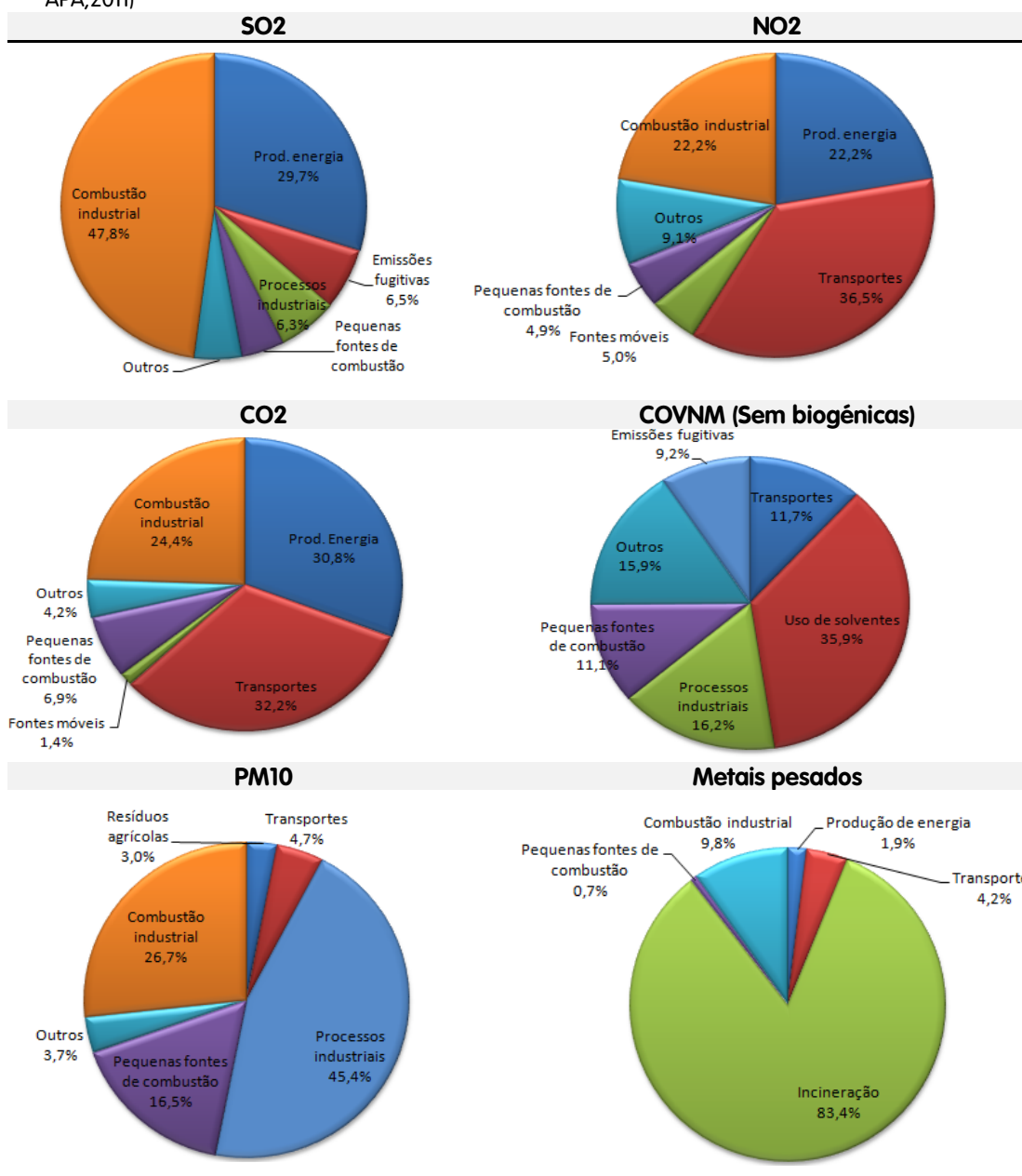
Na figura 2.6 são apresentadas as fontes pontuais consideradas, assim como a disposição espacial no território nacional. No caso das emissões de fontes não pontuais, a distribuição espacial foi estimada com base em parâmetros de distribuição espacial (PDE) considerados representativos do setor de atividade responsável pela emissão (APA,2011). Como exemplo, um dos PDE's utilizados para a atividade industrial foi o consumo de combustível.



2-6 – Fontes pontuais consideradas no INERPA (Fonte: INERPA – APA, 2011)

Na figura 2.7 são apresentados, segundo o setor de atividade, resultados para alguns poluentes contemplados no inventário (os setores indicados não são sempre os mesmos para cada poluente, por isso a análise deve ser realizada individualmente para cada poluente indicado na figura)

Figura 2-7- Emissões de alguns poluentes segundo o setor de atividade económica (Fonte: INERPA - APA,2011)



A partir dos dados anteriores, é possível verificar que em Portugal os setores da produção de energia e atividade industrial contribuem significativamente para a emissão de poluentes atmosféricos. É também de notar, que mais de 80% da emissão de metais pesados resultam da incineração de resíduos.

Durante a realização do presente trabalho, a APA publicou o documento denominado “ PORTUGUESE INFORMATIVE INVENTORY REPORT 1990 – 2012”, submetido sob a Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteira de Longo Alcance, o qual fornece muita informação sobre a emissão de poluentes e suas fontes. Dentro das diversas informações e conclusões deste documento, verifica-se que até 2012 as emissões de SOx são geradas maioritariamente no setor da produção de energia (20% das emissões totais em 2012) e na combustão associada a processos industriais (46% do total de emissões em 2012), sendo os maiores

consumidores de combustíveis fósseis. O setor da energia também é o maior responsável pelas emissões de NOx e CO, representando 95% e 78% respectivamente. No caso das partículas, as principais fontes de emissão continuam a ser a combustão (industrial e residencial) e processos industriais. É importante referir que estas contribuições excluem o tráfego.

Para finalizar torna-se importante referir que a emissão de uma fonte não terá necessariamente um correspondente impacto imediato na qualidade do ar, pois isto dependerá das condições de dispersão existentes (Fenger et al., 1998).

3. Monitorização de emissões em fontes fixas - autocontrolo

A monitorização de emissões gasosas em fontes fixas é realizada por diversas razões, como por exemplo, para verificar se uma instalação cumpre os valores limites de emissão, optimização do processo ou mesmo verificar se a técnica utilizada para o tratamento do efluente gasoso funciona adequadamente (NL Agency, 2012). De uma maneira mais completa, a monitorização de emissões gasosas permite (JRC, 2013):

- Ajudar na optimização do balanço entre eficiência do processo, eficiência energética e entrada dos recursos, associada aos níveis de emissões.
- Ajuda a analisar as causas de certos tipos de comportamento de emissões.
- Prever o comportamento de emissões de uma instalação.
- Fornecer feedback sobre o desempenho dos sistemas de tratamento.
- Determinar a contribuição relativa de diferentes fontes, relativamente ao total de emissões.
- Fornecer medições para os testes de seguranças.
- Fornecer dados para inventários e avaliações de impactes ambientais.
- Entre outras.

São diversas as abordagens que existem para a monitorização de um ou mais parâmetros, contudo no geral podem ser classificados em:

- Medições diretas
- Medições indiretas
- Métodos de estimativa

No presente trabalho apenas serão abordados os métodos de medição diretos, que podem ser divididos em dois tipos e que serão abordados detalhadamente neste capítulo:

- Monitorização contínua
- Monitorização pontual

Independentemente do tipo de monitorização, a escolha do método em si deverá ser sempre o mais adequado, o que dependerá de aspectos como , por exemplo, parâmetros a monitorizar, resolução temporal das medições, disponibilidade financeira, fiabilidade do equipamento e disponibilidade de métodos estabelecidos e normalizados. Os operadores e autoridades competentes devem ter um claro entendimento sobre os objetivos da monitorização antes desta começar, e na escolha do método também se deve considerar possíveis aspetos como:

- A monitorização será contínua ou pontual?

- Determinação da média ou nível máximo de emissão sobre condições normais de operação ou em outras condições?
- As medições serão realizadas com intuito de calibrar ou testar funções de calibração de sistemas de medição em contínuo?

A imagem abaixo resume as questões mais importantes a considerar na estratégia de monitorização a escolher.

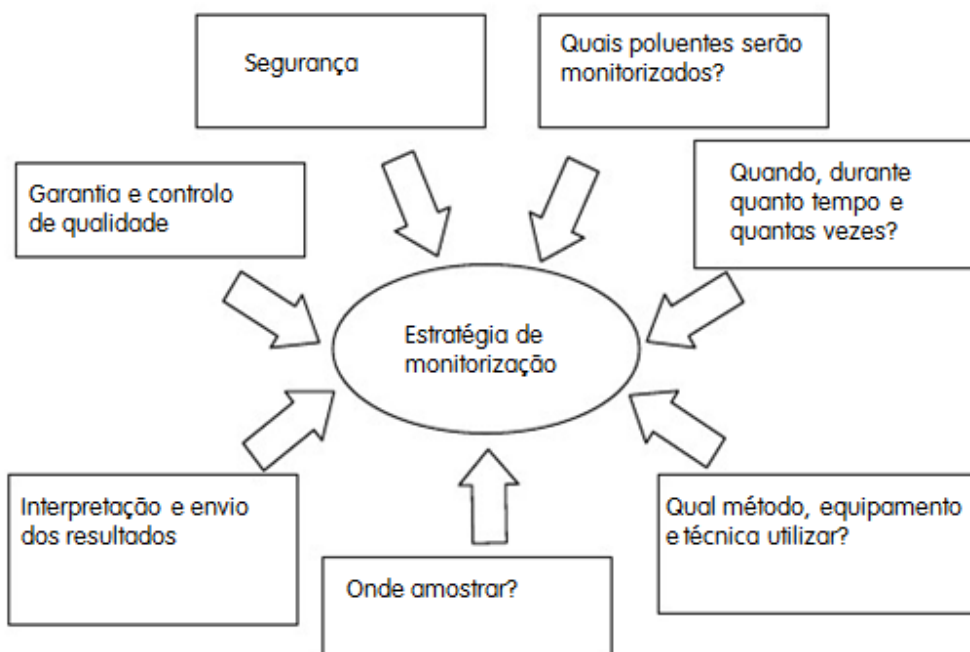


Figura 3-1 – Principais elementos para a estratégia de monitorização (Fonte: Technical Guidance Note M2)

Segundo a Comissão Europeia, uma boa prática na definição da estratégia de monitorização passa também por utilizar uma abordagem baseada no risco, ou seja, analisar factores como por exemplo:

- O tamanho da instalação e a complexidade dos processos;
- A frequência na troca dos processos;
- Possíveis riscos associados as matérias-primas e combustíveis;
- Efeitos ambientais e na saúde humana resultantes de emissões, tendo em conta o tipo de poluentes e potenciais falhas nos equipamentos de controlo;
- A proximidade da fonte à áreas sensíveis;
- Possibilidade de existência de riscos naturais que afetem a instalação;

Esta última abordagem para definição de estratégias de monitorização possui especial interesse nos casos em que o regime de monitorização ainda não está definido em legislação ou regulamentos.

3.1. Legislação aplicável

Na Europa, a monitorização das emissões nos diferentes meios (ar, água, solo) é coberta por regulamentos, normas e guias, onde toda a cadeia de monitorização é abordada. No caso de Portugal, como já referido anteriormente, existem dois Decretos-Lei que cobrem esta temática, nomeadamente o DL 127/2013 e o DL 78/2004 (e suas respectivas portarias). De seguida faz-se

um levantamento dos aspetos mais relevantes mencionados nestes dois documentos em relação a monitorização de efluentes gasosos em fontes fixas. Por conseguinte faz-se uma apresentação dos seguintes itens:

Quem está abrangido?

Tabela 3-1 – Instalações abrangidas pelos DL's 78/2004 e 127/2013

	DL 78/2004	DL 127/2013
Abrangidos	<ul style="list-style-type: none"> -Atividades de carácter industrial. -Produção de eletricidade ou vapor (P>100 kWh) -Manutenção e reparação de veículos. -Pesquisa e exploração de massas minerais. -Instalações de combustão integradas em estabelecimentos comerciais ou de serviços, entre os quais os de prestação de cuidados de saúde, os de ensino e instituições do Estado. -Armazenagem de combustíveis. 	<ul style="list-style-type: none"> -Atividades previstas no anexo I do DL(indústrias do setor da energia, instalações do setor da produção e transformação de metais, instalações do setor da indústria dos minérios, instalações do setor químico, gestão de resíduos e outras atividades). -Atividades que usam solventes orgânicos e como limiares de consumo superiores aos previstos no anexo VII do DL. -Atividades de incineração e de coincineração de resíduos.
Exclusões	<ul style="list-style-type: none"> -Instalações de combustão com potência térmica igual ou inferior a 100 kWth. -Geradores de emergência. -Sistemas de ventilação. -Instalações utilizadas para investigação, desenvolvimento de novos produtos ou processos; 	<ul style="list-style-type: none"> -Atividades de investigação e desenvolvimento, bem como o ensaio de novos produtos e processos. -Instalações de combustão onde os produtos da combustão sejam utilizados para o aquecimento direto, secagem ou outros tratamentos. -Instalações de pós-combustão com objetivo de tratamento de efluentes gasosos. -Regeneração de catalisadores de fracionamento catalítico. -Equipamentos para conversão de sulfureto de hidrogénio em enxofre. -Fornos a coque. -Aquecedores de ar; -Equipamentos de propulsão. -Turbinas e motores a gás em plataformas offshore.

No que respeita à distinção entre a aplicação de um ou outro Decreto-Lei, o DL 78/2004 é claro no ponto 3 do artigo 3º:

“O regime instituído pelo presente diploma não prejudica o disposto em legislação especial, nomeadamente na relativa a tetos de emissão nacionais, à incineração de resíduos e à limitação das emissões de poluentes atmosféricos, provenientes de grandes instalações de combustão, nem o regime legal relativo a emissões de compostos orgânicos voláteis.”

O DL 127/2013 refere ainda que as instalações que desenvolvem uma ou mais atividades previstas no anexo I, bem como as instalações de combustão e as instalações de incineração e de coincineração de resíduos, só podem ser exploradas após a emissão das licenças previstas no Regulamento das Emissões Industriais.

Monitorização contínua ou pontual?

Segundo a legislação em vigor e informação sintetizada fornecida pela APA através de guia técnico, a monitorização em contínuo das emissões de poluentes atmosféricos é obrigatória nas situações em que:

- Emissões de poluentes cujo caudal mássico de emissão ultrapasse o limiar mássico máximo fixado na Portaria nº 80/2006, de 23 de Janeiro (Instalações abrangidas pelo DL 78/2004);
- Ocorra consumo de coque de petróleo;
- Requisitos impostos na licença ambiental;
- Requisitos de legislação específica sobre instalações de combustão e de incineração e co-incineração de resíduos (DL 127/2013), onde devem ser medidas em contínuo as concentrações de:
 - SO₂, partículas e de NO_x, nos efluentes gasosos provenientes de cada instalação de combustão com potência térmica nominal igual ou superior a 100 MW.
 - CO, nos efluentes gasosos provenientes de cada instalação de combustão que queimem combustíveis gasoso, com uma potência térmica nominal igual ou superior a 100 MW.
 - Para as instalações de combustão com potência térmica nominal superior a 50 MW e inferior a 100 MW, as concentrações são medidas de acordo com o DL 78/2004.
 - Para as instalações de incineração ou co-incineração: NO_x, partículas, COT, ácido clorídrico, ácido fluorídrico e SO₂. Para além dos parâmetros processuais (temperatura próximo da parede interna, oxigénio, pressão, temperatura e teor de vapor de água.).
 - Instalações que usam solventes orgânicos que possuam condutas de efluentes gasosos às quais esteja ligado o equipamento de redução de emissões e que no ponto final de descarga emitam em média mais de 10 kg/h de carbono orgânico total (kg C/h).
 - Instalações que produzem dióxido de titânio devem monitorizar pelo menos SO₂ e SO₃ na forma gasosa, cloro e poeiras.

As instalações de combustão sujeitas a monitorização em contínuo também devem medir em contínuo o oxigénio, temperatura, pressão e vapor de água (excepto em casos que a amostra seja seca antes da análise).

Contudo, a legislação em vigor também contempla possíveis dispensas da monitorização em contínuo, nomeadamente:

- Instalações de combustão (DL 127/2013):
 - Instalações com tempo de vida inferior a 10 mil horas de funcionamento;
 - SO₂ e partículas de instalações provenientes de de instalações que utilizem gás natural;

- SO₂ proveniente de instalações que queimem petróleo com um teor de enxofre conhecido e instalações que queimem biomassa e que possuam condições de provar que as emissões não são superiores ao VLE.
- Instalações de incineração e co-incineração:
 - HF, desde que se recorra a fases de tratamento de HCl;
 - Vapor de água, desde que se proceda a secagem dos efluentes antes da amostra ser analisada;
 - A APA pode como alternativa autorizar a realização de monitorização pontual de HCl, HF e SO₂ desde que o operador prove que nunca ultrapassa os VLE's.
 - A APA pode não exigir a monitorização em contínuo de NO_x das instalações com uma capacidade instalada inferior a seis toneladas por hora.

Todos os restantes casos estão sujeitos a monitorização pontual, que deverá ser realizada com as seguintes periodicidades:

Tabela 3-2 – Periodicidade para monitorização pontual

Documento	Periodicidade
DL 78/2004	<p>- Duas vezes em cada ano civil, com intervalo mínimo de 2 meses entre medições, para poluentes cujo caudal mássico se situe entre o limiar mássico máximo e o mínimo fixados na portaria 80/2006;</p> <p>- Uma vez por ano, nos casos abrangidos pelo ponto anterior, mas onde sejam desenvolvidas atividades sazonais.</p> <p>- 3 em 3 anos quando o caudal mássico de um poluente é consistentemente inferior ao seu limiar mássico mínimo</p> <p>- A CCDR (Comissão Coordenação do Desenvolvimento Regional) competente pode exigir uma periodicidade de monitorização adequada sempre que, de uma forma fundamentada, se verifica que o número de monitorizações pontuais não é suficiente.</p>
DL 127/2013	<p>- Instalações de combustão:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Quando não forem exigidas medições em contínuo de SO₂, NO_x, partícula e CO: pelo menos 1 vez de 6 em 6 meses; ➤ Mercúrio para instalações que queimem carvão ou lenhite : pelo menos 1 vez por ano; ➤ De acordo com o DL 78/2004 caso a potência térmica nominal esteja entre 50 e 100 MW. <p>- Incineração e co-incineração:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Metais pesados, dioxinas e furanos: 2 vezes por ano, com intervalo mínimo de 2 meses (neste caso, existe uma periodicidade mínima de 3 meses nos primeiros 12 meses de funcionamento da instalação) ➤ HF, HCl, SO₂ nos casos em que houve dispensa de monitorização em contínuo: 2 vezes por ano, com intervalo mínimo de 2 meses. <p>- Instalações e atividades que usam solventes orgânicos:</p> <p>COV: 2 vezes por ano, com intervalo mínimo de 2 meses, cujo caudal mássico, expresso em carbono total, é inferior ou igual a 10 kg/h superior ou igual a 2 kg/h.</p>

Tal como na monitorização em contínuo, também existem dispensas ou alterações na periodicidade de monitorização pontual, nomeadamente:

- De acordo com o DL 78/2004, a monitorização pontual é dispensada nas fontes pontuais associadas a instalações que funcionem menos de 25 dias por ano ou por um período anual inferior a 500 horas. No entanto é exigida pelo menos uma medição pontual antes do pedido de dispensa.
- De acordo com o DL 127/2013, existem as seguintes considerações:
 - Instalações de incineração e co-incineração:
 - No caso da monitorização pontual de metais pesados, dioxinas e furanos a periodicidade poderá passar de 2 vezes por ano para 1 vez de dois em dois anos, tratando-se de metais pesados, e uma vez por ano no caso das dioxinas e furanos. Isto desde que:
 - a) As emissões sejam em todas as circunstâncias inferiores a 50% do VLE.
 - b) Os resíduos a incinerar ou co-incinerar consistam apenas em determinadas frações combustíveis separadas de resíduos não perigosos
 - c) O operador consiga demonstrar com base em informações relativas à qualidade do resíduo em questão e à monitorização das emissões, que estas são significativamente inferiores aos VLE's para os metais pesados, dioxinas e furanos.
 - d) Instalações e atividades que usam solventes orgânicos:
 - Instalações e atividades que usam solventes orgânicos:
 - A monitorização de COV's poderá passar de 2 vezes por ano para 1 vez por ano caso a laboração da instalação esteja limitada a uma época do ano desde que não ultrapasse 6 meses durante um ano civil, ou nos casos que o caudal mássico de emissão de COV's é inferior a 2 kg/h.

Tratamento dos resultados e avaliação do cumprimento dos VLE's

Sendo comum a todos os documentos aqui citados, os resultados da monitorização deverão ser expressos em condições normalizadas, nomeadamente:

- Gás seco
- Temperatura = 273,15 K
- Pressão = 101,3 kPa
- Correção do teor de oxigénio quando aplicável e que varia de acordo com o poluente, combustível e/ou tipo de instalação.

Relativamente à monitorização pontual, os resultados são considerados como cumpridos se os resultados de cada uma das séries de medições não ultrapassarem os respetivos VLE's.

Quanto à monitorização contínua, o processo de avaliação dos resultados é mais complexo. A incerteza das medições é subtraída aos valores médios, sendo este valor final comparado com os VLE's aplicáveis.

Segundo o DL 78/2004 para que uma instalação esteja em cumprimento, durante um ano civil, deverão ser verificadas cumulativamente as seguintes condições:

- a) Nenhum valor médio de um mês de calendário excede o VLE;
- b) Nenhum valor médio diário excede em mais de 30% o VLE;
- c) Nenhum valor médio horário, excede em mais de 100% o VLE, quando se trata de novas instalações.

Contudo, podem existir algumas tolerâncias como:

- Avaria ou mau funcionamento das instalações;
- Avaria ou mau funcionamento dos Sistemas de Tratamento de Efluente Gasoso (STEG);
- Arranque e paragem das instalações.

No caso do DL 127/2013, a avaliação é efetuada da seguinte maneira:

- Instalações de combustão – devem ser cumpridas todas as seguintes condições:
 - a) Nenhum valor médio mensal final validado pode exceder os VLE's correspondentes.
 - b) Nenhum valor médio diário validado pode exceder 110% dos VLE's correspondentes.
 - c) Para as instalações que compostas apenas por caldeiras a carvão com uma potência térmica nominal total inferior a 50 MW, nenhum valor médio diário pode exceder 150% dos VLE's.
 - d) 95% dos valores médios horários validados durante o ano não podem exceder 200% dos VLE's correspondentes.
- Instalações de incineração e co-incineração – consideram-se cumpridos os VLE's sempre que:
 - a) Nenhum dos valores médios diários ultrapasse os VLE's estabelecidos.
 - b) Nenhum dos valores médios dos intervalos de trinta minutos ultrapasse qualquer dos VLE's estabelecidos, ou 97% dos valores médios dos intervalos de trinta minutos não excedam outros VLE's estabelecidos (quadro 33 do anexo VI).
 - c) Para o CO, difere para incineração ou co-incineração (Parte 7 anexo VI, alinea d do DL 127/2013).
- Instalações e atividades que usam solventes orgânicos – consideram-se que os VLE's são cumpridos se:
 - a) Nenhuma das médias aritméticas de todas as leituras válidas efetuadas durante um período de 24 horas de funcionamento normal, exceders os VLE's.
 - b) A média de todos os valores de medição não exceder os VLE's.
 - c) Nenhuma das médias horárias exceder o VLE de um fator de 1,5.
- Instalações que produzem dióxido de titânio – O DL apenas faz referência aos VLE's em média horária, não referindo condições específicas de cumprimentos para este setor.

Envio dos resultados

No geral , o envio dos resultados da **monitorização contínua** cobre os seguintes itens:

- Envio dos resultados de controlo metrológico;
- Envio dos resultados, incluindo condições de referência (temperatura, oxigénio, humidade e pressão)

Mais concretamente, em Portugal e segundo o documento da APA - "DIRECTRIZES Regime de monitorização" deverão ser enviadas as seguintes informações:

Caracterização qualitativa das instalações/fontes de emissão existentes e previstas:

- Identificação da empresa;
- Designação da instalação/estabelecimento;
- Identificação do sector de actividade industrial (n.º de CAE);
- Identificação do responsável pelo envio da informação;
- Localização/endereço da unidade em causa;
- Indicação da CCDR competente;
- Descrição da fonte de emissão de poluentes atmosféricos:
 - Identificação da fonte;
 - Função (ponto do processo produtivo em que se insere);
 - Tipo de combustível utilizado;
 - Equipamentos de redução de emissões (tipo, eficiência, data de instalação);
- Altura da chaminé (informação relativa à conformidade com a legislação em vigor);
- Identificação dos poluentes sujeitos a medição em contínuo.

Caracterização do equipamento de medição dos poluentes atmosféricos (por poluente):

- Método de medição / princípio de funcionamento / descrição da instalação;
- Marca / Modelo;
- Método e rotinas de calibração.

Medição dos parâmetros operacionais

- Identificação dos parâmetros operacionais medidos (temperatura, pressão, teor de vapor de água, teor de oxigénio, velocidade de saída dos gases);
- Caracterização dos equipamentos de medida instalados / métodos de medição / rotinas de calibração;
- Justificação para a eventual não medição de qualquer dos parâmetros operacionais.

Caracterização do local de medição

- Localização da secção de amostragem / medição;
- Caracterização da secção de amostragem / medição: geometria / diâmetro;
- Distância relativa às perturbações do escoamento mais próximas (a montante e a jusante da toma de amostragem/medição);

Sistema de aquisição e arquivo de dados

- Caracterização do sistema de aquisição de dados;
- Frequência de consulta aos sensores;
- Indicação do período de integração utilizado;
- Caracterização genérica do sistema de gestão da informação;
- Referência ao suporte utilizado para o arquivo dos dados em bruto e respectivo processo de consulta.

Relativamente à **monitorização pontual**, o relatório a enviar para as CCDR's responsáveis deverá conter as seguintes informações (fonte:APA) :

- a) Nome e localização do estabelecimento;

- b) Identificação da(s) fonte(s) alvo de monitorização (instalação a que está associada) e denominação interna (código);
- c) Dados da entidade responsável pela realização dos ensaios incluindo a data da recolha e da análise; identificação do responsável pela realização dos ensaios subcontratados;
- d) Data do relatório;
- e) Data de realização dos ensaios, diferenciando entre recolha e análise ;
- f) Identificação dos técnicos envolvidos nos ensaios, indicando explicitamente as operações de recolha, análise e responsável técnico;
- g) Objetivos dos ensaios;
- h) Normas utilizadas nas determinações e indicação dos desvios, justificação e consequências;
- i) Descrição sumária da instalação incluindo, sempre que possível o respectivo layout (ex. capacidade nominal, combustíveis utilizados, equipamentos de redução, etc.);
- j) Condições relevantes de operação durante o período de realização do ensaio (ex. capacidade utilizada, matérias primas, etc.);
- k) Existência de planos de monitorização, VLE específicos definidos pela entidade coordenadora do Licenciamento ou qualquer isenção concedida no âmbito do presente diploma;
- l) Informações relativas ao local de amostragem (ex. dimensões da chaminé/conduto, número de pontos de toma, número de tomas de amostragem, etc.);
- m) Condições relevantes do escoamento durante a realização dos ensaios (teor de oxigénio, pressão na chaminé, humidade, massa molecular, temperatura, velocidade e caudal do efluente gasoso - efectivo e PTN, expressos em unidades SI);
- n) Resultados e precisão considerando os algarismos significativos expressos nas unidades em que são definidos os VLE, indicando concentrações "tal-qual" medidas e corrigidas para o teor de O₂ adequado;
- o) Comparação dos resultados com os VLE aplicáveis. Apresentação de caudais mássicos;
- p) No caso de fontes múltiplas, deverá ser apresentada a estimativa das emissões das fontes inseridas no plano, com o respectivo factor de emissão, calculado a partir das fontes caracterizadas através de medições;
- q) Indicação dos equipamentos de medição utilizados;

Anexos: Detalhes sobre o sistema de qualidade utilizado; Certificados de calibração dos equipamentos de medição; Cópias de outros dados de suporte essenciais.

3.2. Tipos de monitorização – pontual e contínua

Neste subcapítulo irão ser abordados os dois tipos de monitorização mais utilizados para emissões de fontes fixas, monitorização contínua e pontual. Contudo, primeiramente torna-se importante abordar alguns aspectos que devem ser levadas em conta em um processo de monitorização deste tipo de fontes.

Para um melhor entendimento dos termos usados, neste trabalho são consideradas as seguintes definições :

Tipos de monitorização : Refere-se as abordagens de monitorização , que neste caso são monitorização contínua e pontual.

Técnica de monitorização: Refere-se ao princípio analítico aplicado na monitorização.

Método de monitorização (Normas): Publicação ou procedimento documentado para utilização do tipo e técnica para a monitorização.

a) Qual técnica escolher?

Como referido anteriormente, diversas são os métodos e técnicas de monitorização, tendo cada um as suas vantagens e desvantagens a vários níveis. A figura abaixo resume as considerações mais importantes na escolha de uma técnica de monitorização.

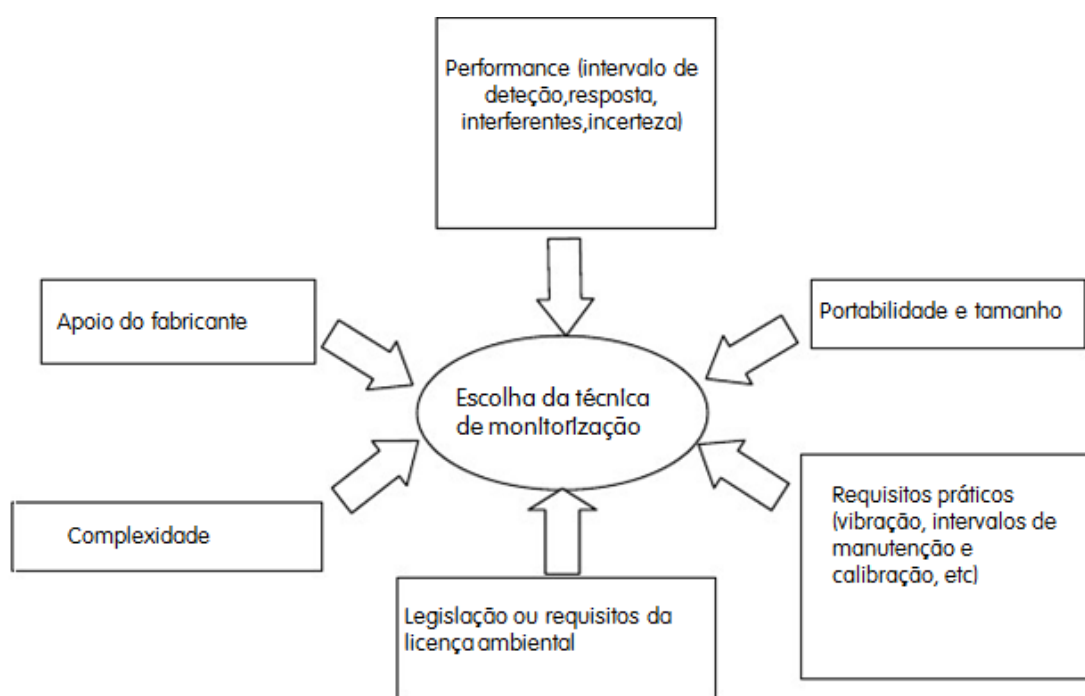


Figura 3-2 – Considerações a ter em conta na escolha da técnica de monitorização (Fonte: Technical Guidance Note M2, Environmental Agency - UK)

Independentemente do tipo de monitorização, a técnica/equipamento escolhido deve:

- Respeitar todos os critérios especificados na norma que será utilizada;
- Não ser reativo com o(s) poluente(s) a ser(em) monitorizado(s).
- Não sofrer interferências significativas devido a composição ou condições do efluente gasoso.

Em suma, quando se escolhe uma certa técnica de monitorização, deve sempre existir um balanço entre a disponibilidade do método, confiança, representatividade e comparabilidade dos resultados, custos e benefícios ambientais.

b) Condições de amostragem

Representatividade

A quantidade de amostra coletada deve representar todo o carácter do parâmetro analisado. De modo a se obter medições representativas a amostragem deve ter como foco a homogeneidade do gás, pois o número e locais de amostragem irão depender deste factor. Se o gás for homogêneo, serão necessárias poucas amostragens, caso contrário poderão ser necessárias muitas mais amostragens. Os critérios para definição desta questão são dados pela norma EN 15259, que distingue três diferentes métodos:

- Apenas um ponto de medição (fluxo da amostra ou dados de medição são obtidos diretamente) – utilizado quando o diâmetro da conduta/chaminé assim permite;
- Ponto de medição representativo (ponto de medição onde o caudal mássico da substância a analisar é igual ao caudal mássico médio)
- Medição em grelha (a medição é obtida através de uma grelha de pontos de medição, ou seja, uma amostra é retirada a cada intervalo de tempo em secções pré-definidas)

Perturbações

O local de amostragem deverá estar livre de qualquer perturbação, que neste caso pode ser definido como um estreitamento ou alargamento do diâmetro interno da chaminé, qualquer curva ou intersecções existentes nas chaminés.

As Normas NP 2167 e EN 13284-1 indicam que a toma deverá ser efetuada no mínimo a 5 diâmetros a jusante e a montante de qualquer perturbação. No caso de condutas, deverão estar no mínimo a 5 diâmetros a jusante e 2 diâmetros a montante.

Condições de isocinetismo

Quando é necessário uma amostragem representativa de qualquer matéria particulada, é importante que a amostragem seja realizada em condições isocinéticas de maneira a não influenciar os resultados. Segundo a EN 13284-1, a amostragem é realizada a um caudal tal que a velocidade e direcção do gás que entra no bocal de amostragem são iguais a velocidade e direcção do gás na conduta no ponto de amostragem.

Condições de referência

Como já referido anteriormente, os resultados das medições devem ser convertidos para condições de referência (temperatura = 273,15 K ; P= 101,3 kPa) em gás seco, assim como corrigidas para um determinado valor de oxigénio quando aplicável. A importância desta questão pode ser associada aos seguintes factores:

- Comparar com os VLE's;
- Comparar com concentrações medidas em diferentes momentos, no mesmo local;
- Comparar com valores de outros locais;

- Evitar diluições.

Portanto, independentemente dos poluentes a monitorizar, o oxigénio, humidade, temperatura e pressão deverão sempre ser medidos para ser possível efectuar as correções. Para além disto, é também sempre necessário medir a velocidade para calcular o caudal volumétrico do efluente e os caudais mássicos de cada poluente, assim como medir a concentração de CO₂ e CO para cálculo da massa molecular juntamente com o O₂ e H₂O .

Local

Outro aspecto importante na monitorização pontual e que não deve ser esquecido, é o local para a realização das amostragens, nomeadamente:

- Acessos e locais seguros para realização das amostragens;
- Meios de entrada para os equipamentos;
- Espaço suficiente para equipamentos e pessoal;
- Serviços essenciais como eletricidade e iluminação;

Relativamente aos AMS (Automated measuring system) utilizados na monitorização em contínuo, estes devem ser instalados de acordo com os requisitos das normas europeias ou internacionais. Nestes sistemas deve ser garantida a acessibilidade para manutenção regular e calibrações, para além de temperaturas controladas (climatização) nos compartimentos onde ficam instalados os equipamentos.

c) Técnicas de monitorização

No geral as técnicas de monitorização podem ser classificadas em três grupos básicos: extrativos, não extrativos (in-situ) e remotos (Jahnke,1992). Contudo neste trabalho apenas serão abordados os extrativos e não extrativos, visto as técnicas remotas não serem usadas nas instalações em Portugal.

Um sistema extrativo tem como característica o facto do gás ser extraído diretamente da chaminé ou duto, e transportado para análise (Jahnke,1992) que poderá ser feita diretamente através de um analisador ou condicionada para posterior análise em laboratório. Num sistema não-extrativo (in situ), a quantificação é feita sem extrair nenhuma amostra do gás (NL Agency, 2012). Conforme definição presente na norma NP ISO 10155:2000, a amostragem não extrativa não envolve recolha e transporte e consiste na definição e limitação do volume de amostra a ser analisada, sendo normalmente realizada por métodos físicos, como por exemplo, técnicas de radiação eletromagnéticas. Dentro destes dois sistemas, podem ser utilizadas as seguintes técnicas:

Manuais

Os métodos de amostragem manual, apesar de serem métodos descontínuos, servem de referência a todos os outros métodos (Borrego et. al, 2010). As técnicas manuais caracterizam-se por não utilizarem sistemas electrónicos de leitura direta, mas sim métodos de química analítica por via húmida (Santos, 2006). Neste tipo de amostragem, um fluxo parcial é retirado da corrente do efluente gasoso durante um certo período de tempo, em que o(s) componente(s) pretendidos são fixados numa solução de absorção ou num adsorvente, para posterior análise em laboratório. É importante medir cuidadosamente o volume de gás amostrado para que a concentração existente na chaminé possa ser calculada (NL Agency, 2012) .

Exemplo de método manual – Norma EN 14791 (SO₂) :

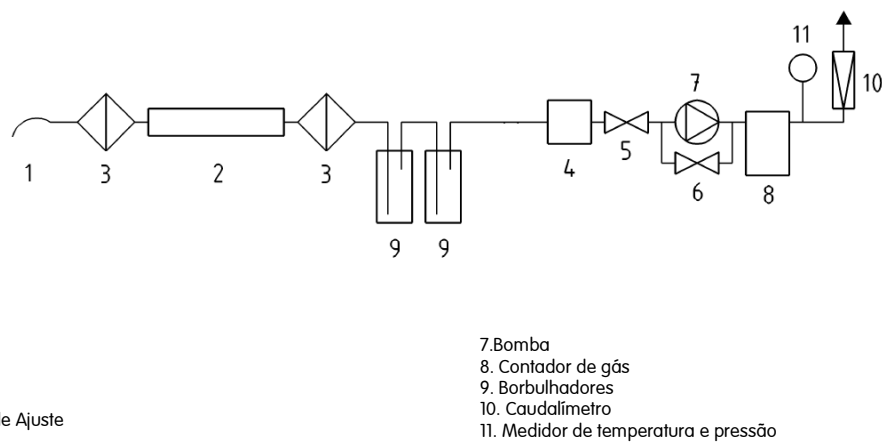


Figura 3-3 – Exemplo de método manual (Fonte: EN 14791)

Automáticos

Nos sistemas automáticos de medição encontram-se sistemas extrativos e não extrativos. Podem ser utilizados na monitorização pontual ou então instalados de maneira a realizar monitorização contínua. Estes sistemas medem a concentração do(s) parâmetro(s) em análise diretamente no local, ou seja, sem necessidade de levar a amostra para laboratório, sendo normalmente a concentração dos poluentes dada em concentração volúmica (por exemplo, ppm), sendo posteriormente convertida para concentração mássica utilizando o peso molecular de cada componente e condições normalizadas.

Existem diversos princípios de medição que podem ser utilizados nos sistemas automáticos, sendo enumerados na tabela 3.3 os mais utilizados.

Tabela 3-3 – Principais técnicas e parâmetros – AMS

Técnica	Parâmetros analisados (exemplos)
FTIR	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O, NO, NO ₂ , SO ₂ , HCl, HF, NH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , , C ₂ H ₄
NDIR	NH ₃ , CO ₂ , CO, SO ₂ , HCl, HF, NO, NO ₂ , N ₂ O, H ₂ O,
Quimiluminescência	NO, NO ₂
Paramagnetismo	O ₂ , H ₂ O
Célula eletroquímica	CO, HCN, H ₂ S, TRS, O ₂ ,
NDUV	NH ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂
Células de óxido de zircônio	O ₂
FID	COT's
Opacímetros	PTS
Monitores Beta	PTS
<i>Light Scattering</i>	PTS
Pressão diferencial	Caudal, velocidade

3.2.1. Monitorização pontual

De acordo com a EN 15259:2007, a monitorização pontual é definida como a medição das emissões em intervalos de tempo específicos, utilizando métodos manuais ou automáticos. As medições são realizadas em intervalos periódicos e a amostra é normalmente retirada da conduta ou chaminé, ou seja, normalmente recorre a sistemas extrativos (Environment Agency-UK, 2013). Segundo a comissão Europeia, a monitorização pontual pode ser realizada através das seguintes técnicas:

- Utilização de sistemas portáteis de medição (automáticos);
- Análise laboratorial de amostra retirada do local de amostragem durante um certo período de tempo. A quantidade de amostra deve ser suficiente para fornecer uma concentração detectável do parâmetro de emissão.

A frequência de monitorização já foi referida aquando da abordagem da legislação aplicável e os laboratórios (amostragem e análise) deverão ser acreditados pela EN ISO/IEC 17205:2005. Contudo, de uma maneira geral, na Europa encontram-se as seguintes frequências:

- Uma ou duas vezes por ano;
- Uma vez a cada três anos;
- Maiores frequências (normalmente quando são expectáveis maiores concentrações)

Relativamente à escolha dos métodos de medição, recolha e análise das emissões de poluentes atmosféricos por fontes fixas, segundo o documento da APA "*Directrizes – Regime de Monitorização*" e com o IPCC, a seleção decorre das exigências das Diretivas Europeias e os Métodos de Referência Europeus (CEN) são de carácter obrigatório, e poderão existir em versões nacionais (traduzidas). A segunda prioridade são para as normas do International Standardisation Organization (ISO). No entanto, caso um determinado poluente não esteja contemplado com estas normas, poderão ser utilizadas normas provenientes dos seguintes organismos, pela respectiva ordem:

- American Society for Testing and Materials (ASTM);
- Association Française de Normalisation (AFNOR);
- British Standards Institution (BSI);
- Deutsches Institut für Normung (DIN);
- United States Environmental Protection Agency (US EPA);

Podem também ser utilizados métodos alternativos, contudo estes devem ser validados e ser demonstrados equivalentes aos métodos de referência. Nesta validação são avaliados o intervalo e precisão dos valores, assim como limite de deteção, seletividade do método, linearidade, robustez contra factores externos e interferências. Para este procedimento podem ser utilizadas as seguintes normas:

- CEN/ISO/CD 20988 "Air Quality – Guide to estimating measurement uncertainty";
- CEN/TS 14793:2004 "Stationary source emission – Interlaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference";
- EN ISO 14956 "Air Quality – Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty"

Relativamente aos métodos que utilizam analisadores portáteis, existem diversos factores a considerar quanto ao analisador, como por exemplo:

- Se o intervalo de medição do analisador é adequado para o objetivo da monitorização;

- Deverão ser realizadas calibrações e verificações antes e depois da medição usando materiais de referência;
- O analisador deve ser adaptável ao ambiente onde irá operar;

Na tabela 3.4. estão compiladas as normas de referência europeias, assim como os princípios de medição.

Tabela 3-4 – Normas de referência e princípio de medição - Europa

<i>Parâmetro</i>	<i>Norma de referência</i>	<i>Princípio</i>
<i>O₂</i>	<i>EN 14789</i>	<i>Paramagnetismo</i>
<i>Vapor de água</i>	<i>EN 14790</i>	<i>Adsorção ou condensação/adsorção</i>
<i>CO</i>	<i>EN 15058</i>	<i>NDIR</i>
<i>SO₂</i>	<i>EN 14791</i>	<i>Absorção em fase líquida</i>
<i>NO_x</i>	<i>EN 14792</i>	<i>Quimiluminiscência</i>
<i>PTS</i>	<i>EN 13284-1</i>	<i>Gravimetria</i>
<i>HCl</i>	<i>EN 1911</i>	<i>Absorção em fase líquida</i>
<i>HF</i>	<i>ISO 15713</i>	<i>Absorção em fase líquida</i>
<i>COT</i>	<i>ISO 12619 e EN 13526</i>	<i>FID</i>
<i>Compostos orgânicos gasosos individuais</i>	<i>EN 13649</i>	<i>Adsorção/ extração por solvente ou adsorção térmica</i>
<i>PCDD/F</i>	<i>EN 1948 (1,2,3)</i>	<i>Frasco de condensação e adsorvente sólido ou líquido</i>
<i>PCB</i>	<i>EN 1948 (4)</i>	<i>Frasco de condensação e adsorvente sólido ou líquido</i>
<i>Hg</i>	<i>EN 13211</i>	<i>Filtração e absorção na fase líquida</i>
<i>As, Cd, Ti, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V</i>	<i>EN 14385</i>	<i>Filtração e absorção na fase líquida</i>
<i>Caudal</i>	<i>EN ISO 16911-1</i>	<i>Pressão diferencial</i>

Como referido anteriormente, para além das normas de referência europeias (CEN), a legislação nacional permite que outras normas possam ser utilizadas, desde que cumpram certos requisitos também já referidos.

Por fim, de maneira resumida, os passos para realização de uma correta monitorização pontual são apresentados na figura 3.4.

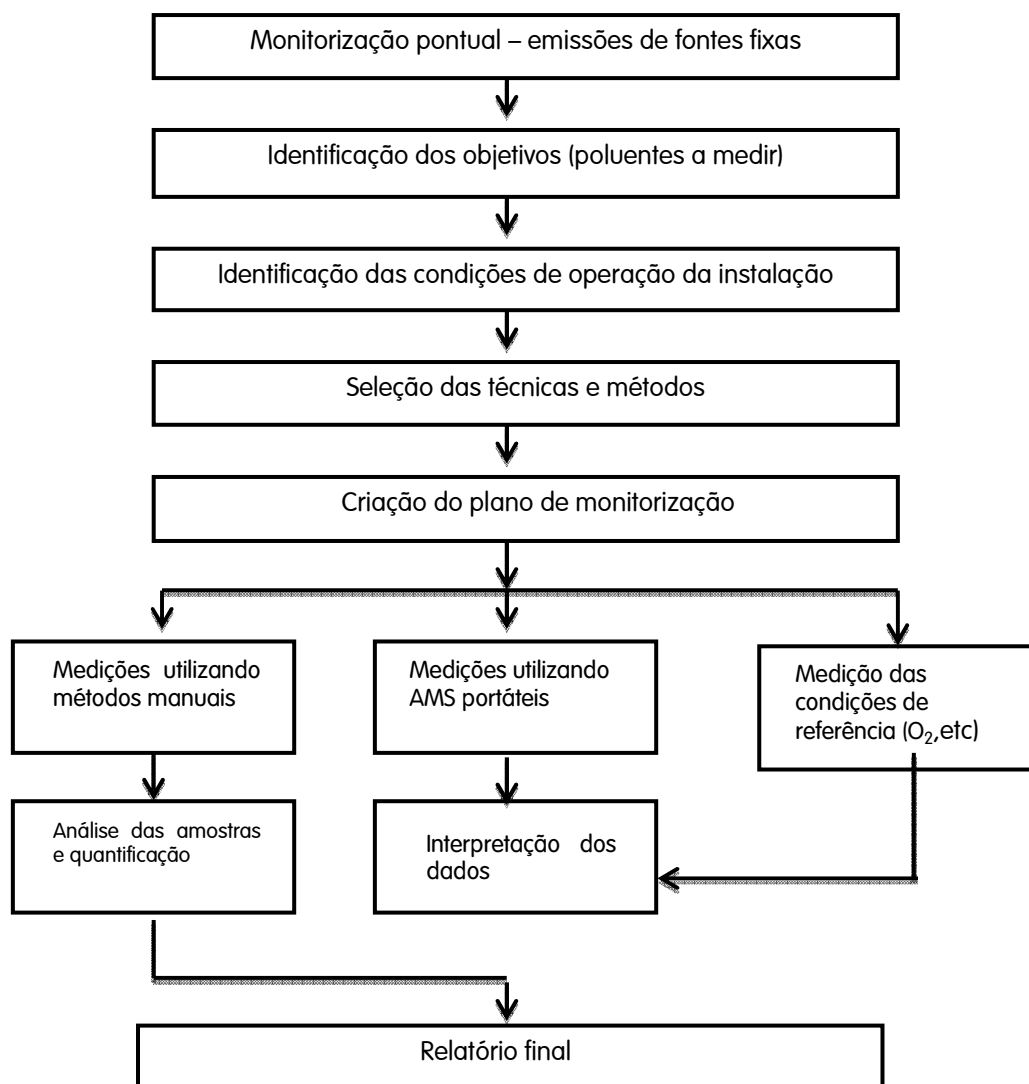


Figura 3-4 – Processo de monitorização pontual (Adaptado de EN 15259:2007)

3.2.2. Monitorização contínua – Sistemas automáticos de medição

De acordo com a EN 14181:2004, a monitorização contínua é realizada recorrendo a um sistema automático de medição, instalado permanentemente no local e fornecendo medições contínuas ao longo do tempo (em determinados períodos de integração). Fontes fixas como centrais termoelétricas, incineração de resíduos, pasta de papel e unidades industriais normalmente são obrigadas a usar sistemas que forneçam dados contínuos. Embora a sua aplicação seja principalmente para cumprimento de requisitos legais, este tipo de monitorização pode beneficiar as operações da instalação, aumentando a eficiência dos processos e diminuindo os custos de equipamentos de controlo (Jahnke, 1993).

Os sistemas utilizados na monitorização em contínuo são os sistemas já referidos anteriormente (automáticos), podendo ser extrativos ou não extrativos. A Comissão Europeia refere normas e guias técnicos necessários para a monitorização contínua, conforme tabela 3.5.

Tabela 3-5 – Normas Europeias e Guias técnicos – monitorização contínua

<i>Norma/Guia</i>	<i>Título</i>
EN 14181:2004	Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring system
CEN/TR 15983:2010	Stationary sources emissions – Guidance on the application of EN 14181:2004
EN ISO 14956:2002	Air quality – Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty
EN 15267-1:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 1: General Principles
EN 15267-2:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 2: Initial assessment of the manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
EN 15267-3:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
EN ISO 9169:2009	Air quality – Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system

A monitorização contínua não incide apenas sobre os poluentes, pois também devem ser monitorizados os parâmetros periféricos, ou seja, pressão, temperatura e humidade. De acordo com a EN 15267:2009, os seguintes parâmetros podem ser objetos de monitorização contínua:

- Partículas
- Monóxido de carbono
- Óxidos de azoto (NO_x, NO, NO₂)
- Óxido nítrico
- Dióxido de enxofre
- Compostos clorados
- Compostos fluorados
- Amónia
- Mercúrio
- Metano
- Compostos orgânicos voláteis.
- Periféricos (oxigénio, humidade, dióxido de carbono e caudal)

Conforme referido anteriormente, segundo o DL 78/2004 a monitorização contínua é obrigatória para instalações cujo caudal mássico de emissão ultrapasse o limiar mássico máximo fixado na legislação, à excepção das instalações que utilizem coque de petróleo, como combustível, as quais são obrigadas a monitorizar o poluente SO₂, em contínuo, independentemente do respectivo caudal mássico. É também obrigatório para Instalações de Combustão e unidades de incineração e co-incineração, conforme DL 127/2013. Compete a Agência Portuguesa do Ambiente receber e analisar os dados de monitorização das instalações abrangidas pelo regime de monitorização em contínuo de, pelo menos, um poluente.

3.3. Monitorização contínua vs pontual

Um tipo de monitorização não é propriamente superior ao outro, ambos possuem os seus pontos fortes e pontos fracos, dependendo da aplicação, contudo é reconhecido o facto da monitorização contínua fornecer maior confiança em relação aos propósitos regulamentares e controlo de processos (Environment Agency - UK, 2013).

Para além das obrigações legais quanto ao tipo de monitorização exigida, diversos aspectos devem ser considerados relativamente a decisão entre monitorização contínua ou pontual. De acordo com a Comissão Europeia, para a decisão final podem ser levados em conta os seguintes pontos:

- A monitorização contínua pode ser a opção mais económica, como por exemplo, quando é utilizada para controlo de processos;
- Se for necessário determinar as emissões totais, a monitorização contínua é a mais apropriada;
- Em certos casos a monitorização contínua pode não ser viável, como em condições de alta humidade e presença de aerossóis.
- A monitorização contínua fornece dados sobre os sistemas de tratamento/redução de poluentes;
- A monitorização contínua pode ser necessária tendo em conta o risco ambiental associado as emissões;

A tabela 3.6 relaciona as características de ambos os tipos de monitorização de maneira comparativa.

Tabela 3-6 – Características importantes na monitorização de poluentes gasosos em fontes fixas – contínuo vs pontual (Adaptado de JRC, 2013 e Environment Agency - UK, 2013)

Características	Monitorização contínua	Monitorização pontual
Período de amostragem	A monitorização cobre praticamente todos os períodos	São medidos valores instantâneos de um perfil de emissões de longo termo.
Velocidade de geração de dados	Tempo real	Tempo real com analisadores portáteis ou resultados com um certo atraso com métodos manuais.
Média dos resultados	Tipicamente médias de uma ou 24 horas	Tipicamente períodos de 1 a várias horas
Calibração	Requer calibração com medições paralelas	São utilizados métodos de referência
Acreditação	Garantia de qualidade conforme EN14181. Deve ser feito por laboratório acreditado pela EN ISO/IEC 17025:2005	Acreditação pela EN ISO/IEC 17025:2005
Custos de aquisição	Maiores do que monitorização pontual.	Menores custos.
Custos de operação e manutenção	Tende a ser menor que as medições pontuais. São necessárias rotinas de manutenção e calibração	Tende a ser superior devido a intensidade laboral, número e duração das medições por ano.

3.4. A Qualidade na monitorização de emissões gasosas

A qualidade dos dados é um aspecto crucial da monitorização (JRC,2013). Para que se possa ter certeza que a monitorização atende aos requisitos legais, é necessário garantir a qualidade das medições. A garantia de qualidade inclui diversas atividades planeadas e sistemáticas, de modo a que um produto, processo ou serviço atenda aos requisitos de qualidade (NI Agency, 2012). Para tal, recorre-se à metrologia, que tem como objetivo disponibilizar à ciência e à engenharia uma base de medições que seja estável e coerente a longo termo e largamente comparável (Milton et. al., 2007). A aplicação correta de procedimentos metrológicos permite garantir e demonstrar a confiabilidade dos resultados. Em síntese, a garantia de qualidade é essencial para toda a cadeia de produção de dados (rastreadibilidade) e para qualquer tipo de monitoramento. Segundo Wiersma (2004) de maneira sumariada, enumeram-se as seguintes atividades típicas na garantia de qualidade:

- Definição de objectivos, parâmetros, precisão necessária e aceitável;
- Cuidada seleção do local de amostragem;
- Escolha de equipamentos com especificações técnicas, precisão, performance e intervalos de manutenção conhecidos;
- Criação de planos de monitorização, intervalos de amostragem definidos, auditorias, medições replicadas, calibração, cartas de controlo, verificações zero/span preparação de materiais de referência e comparações interlaboratoriais;
- Treinamento e formação contínua do pessoal;
- Preparação de documentação apropriada;
- Utilização de métodos padronizados e reconhecidos;

Neste subcapítulo pretende-se abordar os elementos que desempenham um importante papel no que respeita à qualidade na monitorização de emissões gasosas, contudo a forma mais usual de avaliação é através da caracterização metrológica dos sistemas de medição, com recurso a calibrações e intercomparações, dado ser a maneira mais expedita para avaliar o desempenho das características dos sistemas de medição, assim como avaliar o grau de exactidão, permitindo também determinar a incerteza de medição e consequentemente, a confiança dos resultados obtidos, assim como estabelecer ligações a cadeias de rastreabilidade a padrões de referência nacionais e internacionais (Rodrigues,2009).

Abaixo, serão descritos alguns dos elementos mais importantes relacionados com a qualidade na monitorização de emissões gasosas em fontes fixas.

Padrões primários

Um padrão primário é um padrão estabelecido através de um procedimento de medição primário ou criado como artefato escolhido por convenção (VIM,2008). Um padrão primário é reconhecido como possuindo as mais elevadas qualidades metrológicas e o seu valor é aceite sem referência a outros padrões da mesma grandeza. Outra característica importante de um padrão primário é possuir a mais baixa incerteza ao longo da cadeia de rastreabilidade (Rodrigues, 2009).

A seguir aos padrões primários existem os padrões secundários que são estabelecidos por intermédio de uma calibração com um padrão primário para uma grandeza da mesma natureza e padrões de trabalho, utilizados para calibrar ou verificar instrumentos ou sistemas de medição (VIM,2008).

Materiais de referência

Um material de referência certificado é um material onde um ou mais valores das suas propriedades são certificados por procedimentos que estabelecem a rastreabilidade até a unidade. Ou então segundo os *Laboratórios de Referências Nacionais de Qualidade do Ar e a Rede Européia – AQUILA*, um material de referência é um material suficientemente homogêneo e estável para certas propriedades e que foi preparado para ser utilizado numa medição ou para exames de propriedades nominais, que passam a ser certificados quando acompanhados de documentação emitida por uma entidade qualificada e que forneça valores especificados, assim como as incertezas e rastreabilidades associadas.

Interferências e sua minimização

Um método de medição é também avaliado em relação a potenciais interferentes e a sua aplicação é condicionada à presença ou não de interferentes. Um exemplo comum é a remoção de água para possibilitar a correta quantificação de um dado poluente. Sendo assim, existem dois principais cuidados que se deve ter antes de aplicar um determinado método:

- Utilizar um determinado método desde que no efluente em avaliação não estejam presentes potenciais interferentes.
- Remoção dos interferentes, quando possível;

A tabela abaixo cita alguns exemplos de interferentes relativamente a algumas normas de referência Europeias.

Tabela 3-7 - Interferentes

<i>Parâmetro</i>	<i>Norma de referência</i>	<i>Princípio</i>	<i>Alguns possíveis Interferentes</i>
<i>Vapor de água</i>	<i>EN 14790</i>	<i>Adsorção ou condensação/adsorção</i>	<i>NO₂, NO, CO, CO₂ (em métodos instrumentais)</i>
<i>CO</i>	<i>EN 15058</i>	<i>NDIR</i>	<i>Vapor de água, CO₂, N₂O</i>
<i>SO₂</i>	<i>EN 14791</i>	<i>Absorção em fase líquida</i>	<i>Vapor de água</i>
<i>NOx</i>	<i>EN 14792</i>	<i>Quimiluminiscência</i>	<i>SO₂, vapor de água</i>
<i>HCl</i>	<i>EN 1911</i>	<i>Absorção em fase líquida</i>	<i>PTS, CO, CO₂</i>
<i>COT</i>	<i>ISO 12619 e EN 13526</i>	<i>FID</i>	<i>O₂, SO₂</i>
<i>Compostos orgânicos gasosos individuais</i>	<i>EN 13649</i>	<i>Adsorção/ extração por solvente ou adsorção térmica</i>	<i>Vapor de água</i>

Rastreabilidade

O conceito de rastreabilidade nas medições é algo bastante conhecido entre a comunidade metrológica e é fundamental para a realização de ensaios e calibrações. Pode ser definida como a propriedade de um resultado de medição através da qual o resultado pode ser relacionado a uma referência por intermédio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição (VIM, 2008).

A cadeia de rastreabilidade, consiste numa cadeia de medições em que todas as incertezas devem ser conhecidas (AQUILA, 2009). Isto assegura que o resultado de uma medição seja relacionado a referências de níveis superiores finalizando num padrão primário, conforme figura 3.5 Contudo em cada nível mais abaixo na cadeia, os resultados apresentam um pior nível de precisão. Um utilizador final pode obter o mais alto nível de rastreabilidade a partir de

um Instituto Nacional de Metrologia ou de laboratórios secundários de calibração (Howarth et. al, 2008).

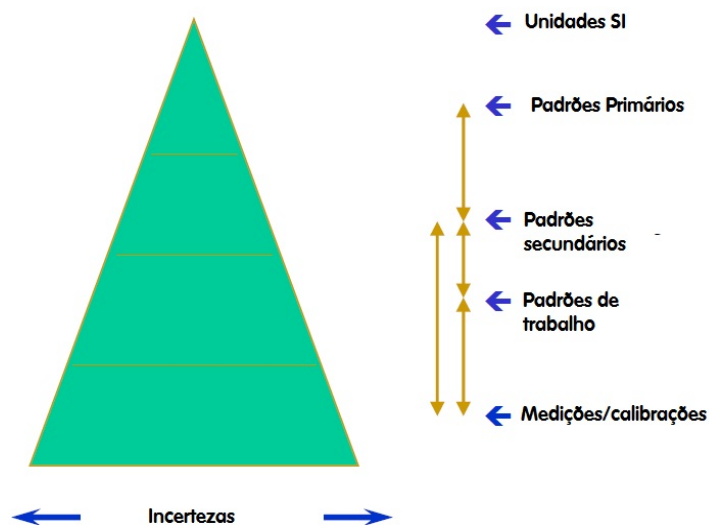


Figura 3-5 – Cadeia de rastreabilidade (Adaptado de AQUILA,2008)

Erro e incerteza

O propósito de uma medição é determinar o valor de uma determinada quantidade, no entanto no geral as medições são apenas uma aproximação ou estimativa de um valor real. Se uma medição for repetida em condições idênticas, possivelmente o resultado não será exatamente o mesmo, ou seja, um resultado possui sempre uma certa incerteza associada (NI Agency, 2012).

Diversos factores podem contribuir para a incerteza de uma medição, como por exemplo:

- Qualificação do pessoal e factores humanos;
- Condições ambientais e do laboratório;
- Métodos utilizados;
- Equipamentos e softwares utilizados;
- Rastreabilidade;
- Plano de amostragem, procedimentos e processos;
- Transporte e manuseamento dos equipamentos;

Existem diversas maneiras de calcular as incertezas, no entanto a maneira mais usual é através do "GUM – *Guide to the expression of uncertainty in measurement*". Segundo esta metodologia podemos agrupar as componentes de incerteza em 2 categorias, designadas por "Tipo A" e "Tipo B". Em ambos os casos, os cálculos são baseados em distribuições de probabilidade, sendo a componente da incerteza quantificada pelo desvio padrão ou pela variância da distribuição.

- Componentes de tipo A- Contribuição para a incerteza padrão de várias observações independentes para a mesma grandeza de entrada e nas mesmas condições de medição
- Componentes de tipo B- Contribuição para a incerteza padrão da estimativa de grandezas de entrada que não provêm de uma análise estatística experimental.

De acordo com Howarth e Redgrave, a metodologia para o cálculo das incertezas pode ser resumido em 5 etapas:

- Identificação de todas as componentes importantes para a incerteza da medição;
- Calcular a incerteza padrão para cada componente;
- Calcular a incerteza combinada;
- Calcular a incerteza expandida;
- Expressar o resultado da medição na forma $Y=y \pm U$

Calibração e manutenção

A calibração é uma ferramenta básica e necessária para garantir a rastreabilidade de um instrumento de medição e é um procedimento usualmente realizado através da comparação direta com padrões primários, materiais de referência ou então métodos de medição de referência (Howarth et. al, 2008). Como resultado deste procedimento é emitido um certificado de calibração o qual deve, de acordo com a EN ISO/IEC 17025:2005, apresentar um conjunto de requisitos de forma a evidenciar a qualidade e rastreabilidade da calibração (Rodrigues,2009). Ainda segundo Howarth e Redgrave, existem quatro principais razões para a calibração de instrumentos:

- Para estabelecer e demonstrar rastreabilidade;
- Para garantir que as leituras dos instrumentos são consistentes com outras medições;
- Para determinar a precisão das leituras;
- Para verificar a confiabilidade dos resultados.

Segundo o Guia AG2, todos os dispositivos de monitorização e medição (DMM) que possam ter efeitos significativos nos resultados devem possuir planos de calibração, o qual inclui informações como a frequência, métodos e entidades a realizar a calibração, pois os requisitos de calibração variam de acordo com o tipo e fabricante. Dentro da área da monitorização de emissões gasosas, diversos são os instrumentos a calibrar, como por exemplo:

- Material volumétrico (pipetas, provetas,etc)
- Tubos de Pitot e outros medidores de fluxo;
- Dataloggers;
- Balanças;
- Sistemas automáticos de medição;
- Instrumentos meteorológicos (anemômetros, termômetros, etc).

No caso dos analisadores, a calibração estabelece a relação entre a resposta do instrumento e quantidades conhecidas do poluente/parâmetro em análise. Esta relação é posteriormente utilizada para converter a resposta do analisador para concentrações do poluente no efluente gasoso. É recomendado que um analisador de gases seja calibrado:

- Antes de ser colocado em uso (no início, quando adquirido ou instalado);
- Se for alterada a sua localização (no caso dos sistemas contínuos);
- Depois de qualquer reparação;
- Depois de estar sem funcionar durante um determinado período de tempo;
- Depois de indicações de mal funcionamento;
- De acordo com as rotinas estabelecidas no programa de calibração;

Tipicamente a calibração de um instrumento é verificada em diversos pontos ao longo do intervalo de calibração do instrumento, o qual é definido como a região entre os limites em que

a quantidade do parâmetro em causa é medida, recebida ou transmitida , sendo expressa entre o valor mínimo e o máximo. Estes valores são definidos utilizando valores de zero e span. O intervalo de calibração poderá não ser o mesmo que o intervalo de medição do instrumento.

A seguir, enumeram-se as etapas do processo de calibração de um analisador automático de gases, realizada em laboratório com recurso a um sistema de diluição. Em alternativa pode ser usado um conjunto de padrões de concentração pré definida (ex: 5 garrafas com as diferentes concentrações que varrem o intervalo da gama de medição do aparelho)

- 1) Os padrões podem ser preparados, de maneira a cobrir diferentes patamares de concentração da gama de calibração, utilizando o seguinte sistema de diluição (utilizando padrões certificados e rastreáveis):

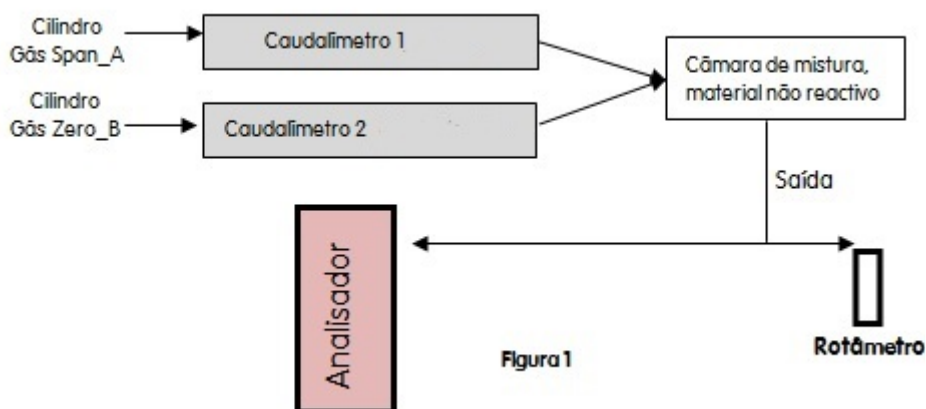


Figura 3-6 – Sistema de diluição (Exemplo)

- 2) Regular o caudal dos gases A e B de modo a que a soma dos 2 caudais seja sempre pelo menos ligeiramente superior ao caudal de aspiração do analisador e ajustar os caudais para as concentrações que se pretende.
- 3) Aguardar o tempo equivalente a 3 vezes o tempo de resposta do equipamento, e registar pelo menos 10 leituras consecutivas.
- 4) Após a calibração de um ponto introduzir ar ambiente aguardando o tempo equivalente a 3 tempos de resposta do analisador;
- 5) Repetir o mesmo procedimento para cada patamar de concentrações. No mínimo 5 patamares de concentração distintas (p.e. 20/40/60/80/90% do fim de escala);
- 6) Calcular a incerteza associada à calibração, por exemplo, através da metodologia GUM.
- 7) Verificar se o equipamento cumpre com os critérios de aceitação definidos. Estes critérios são referidos em normas como a EN 15267 – 3 “Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources”

A figura 3.7 mostra os resultados de uma calibração, assim como os critérios para decidir sobre a conformidade ou não conformidade do instrumento.

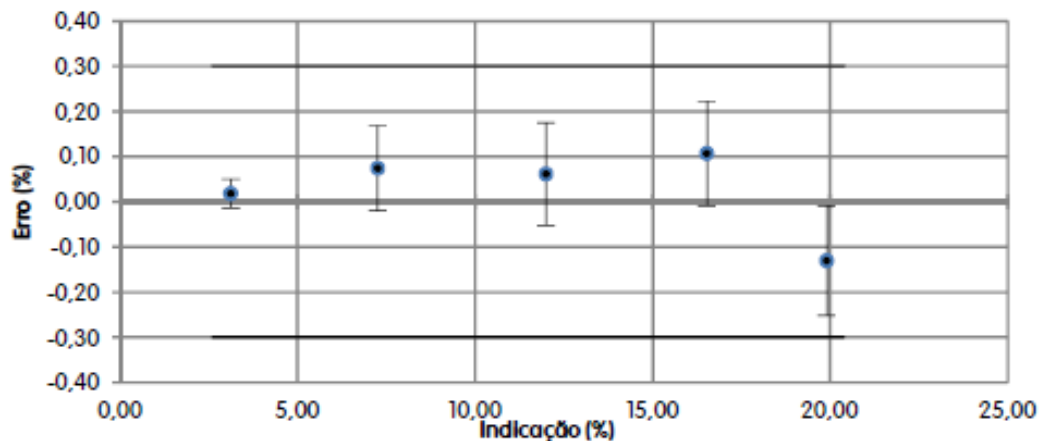


Figura 3-7 – Avaliação das medições para calibração de um equipamento (linearidade – O_2)

No caso apresentado no gráfico acima, o equipamento está em conformidade. As linhas horizontais correspondem ao critério de aceitação estabelecido, os pontos são os valores lidos pelo equipamento e as barras indicam a incerteza da leitura para cada ponto. Normalmente são consideradas médias de algumas leituras para cada concentração (por exemplo: 5 leituras).

Nos casos em que é necessário definir uma função de calibração para o equipamento, deverão ser realizadas medições paralelas. No capítulo 4 do presente trabalho, é abordada uma metodologia completa para calibração de sistemas automáticos de medição instalados para monitorização contínua, norma EN 14181:2004.

A manutenção refere-se à inspeção regular e intervenções necessárias nos equipamentos e , por exemplo, implica:

- Verificação da normal operação de pneumáticos e eletrónicos;
- Verificação da entrada da amostra e filtros;
- Verificação das bombas e caudais debitados;
- Verificação se a hora do equipamento e datalogger estão sincronizadas.

Por sua vez, um bom programa de manutenção inclui:

- Descrição de cada procedimento;
- Frequência e calendarização para cada procedimento;
- Ter consumíveis em stock;
- Documentação necessária;

Comparação interlaboratorial

De acordo com a EN ISO/IEC 17025 um laboratório deve ter procedimentos para validação dos seus ensaios e calibrações, isto inclui a realização de comparações interlaboratoriais. Segundo o Instituto Português de Qualidade, uma comparação interlaboratorial trata-se da organização, realização e avaliação dos ensaios efetuadas sobre o mesmo item ou item similar por dois ou mais laboratórios de acordo com condições pré-estabelecidas.

Segundo o IPAC, um laboratório deve analisar os resultados da sua participação num ensaio de comparação atempada e periodicamente e sempre que o desempenho seja considerado insuficiente ou inaceitável deverão ser tomadas providências e medidas corretivas.

Verificações zero-span e cartas de controlo

Verificações zero-span são utilizadas para detetar quando uma alteração significativa na calibração do equipamento ocorre, seja qual for o motivo (EPA,1984) . Estas verificações podem ser melhor controladas através da utilização de cartas de controlo, permitindo monitorar o desempenho do equipamento. Nestas cartas utilizam-se gráficos onde estatisticamente são determinados limites de controlo (superior e inferior). Quando os pontos estiverem dentro dos limites, considera-se que o equipamento está sob controlo, no entanto se um ou mais pontos estiverem fora dos limites, há evidência de que algo poderá não estar bem, sendo necessário investigar e tomar ações corretivas caso necessário.

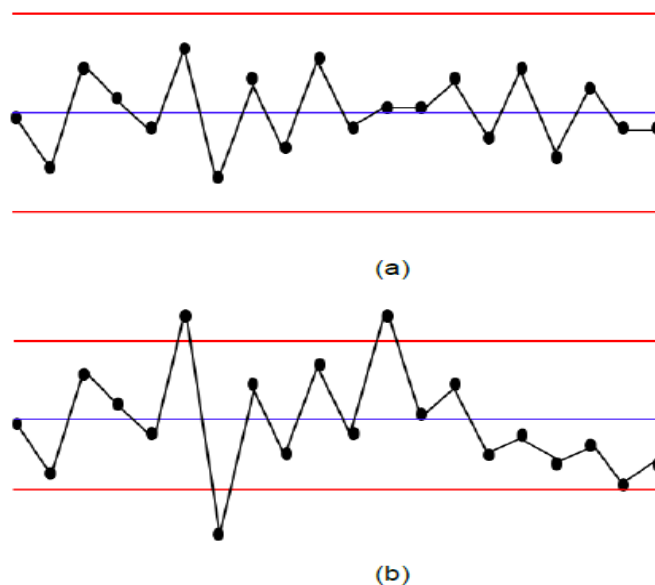


Figura 3-8 – Exemplo genérico dos resultados de uma carta de controlo (Adaptado de SES,2013)

Na figura 3.8, a título de exemplo apresentam-se duas situações: o caso (a) representa uma situação sob controlo, contrariamente a situação (b), em que se observam alguns registos que excedem os limites.

Este tema será abordado em mais detalhe no capítulo 4 relativamente ao nível de qualidade 3 (QAL 3), da EN14181:2004.

Laboratórios acreditados

Os laboratórios que atuam na monitorização de emissões atmosféricas devem utilizar sistemas e procedimentos de trabalho de maneira a assegurar que o pessoal, equipamentos e métodos utilizados se combinem efetivamente, de modo a produzir dados confiáveis para serem reportados. Em Portugal, para efeitos de avaliação de conformidade com a legislação, apenas são aceites resultados de medições realizadas por laboratórios acreditados.

Os laboratórios acreditados devem estabelecer um sistema de gestão de modo a garantir a qualidade dos seus dados. A norma europeia de referência utilizada para a acreditação dos laboratórios é a EN ISO/IEC 17025:2005 (NP EN ISO/IEC 17025:2005, em Portugal). Esta norma especifica os requisitos gerais de competência para realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem. A norma também inclui requisitos técnicos para o pessoal, laboratório, equipamentos, métodos de medição e calibração, incertezas, validação de métodos alternativos, rastreabilidade e o modo de reportar os resultados. De maneira resumida, os requisitos essenciais da EN ISO/IEC 17025:2005 são:

- Sistema de gestão documentado e existência de um manual de qualidade;
- Uma estrutura funcional organizada;
- Rastreabilidade e cálculo das incertezas associadas a todos os ensaios e calibrações;
- Participação satisfatória em comparações interlaboratoriais;
- Procedimentos técnicos válidos;

Para seguir um procedimento de acreditação e cumprir todos os requisitos é necessário um esforço significativo por parte dos interessados inicialmente e durante os ciclos de reaccreditação, que variam entre 4 e 5 anos. Entre estes ciclos é aplicado um esquema de auditorias calendarizadas todos os anos ou de 2 em 2 anos (JRC,2013).

Uma das grandes vantagens na acreditação de laboratórios é que em casos de questionamento dos resultados, a comparabilidade e confiabilidade dos resultados é feita de maneira sistemática e transparente, por isso podem ser postos à prova a qualquer momento.

Relativamente aos equipamentos, um laboratório pode executar as seguintes tarefas de gestão:

- Identificação das medições a efectuar e a exactidão requerida e consequente selecção do dispositivo de monitorização e medição adequados.
- Definição de instruções actualizadas sobre a utilização de cada equipamento;
- Identificação de todos os dispositivos de monitorização e medição (DMM) que têm influência sobre a qualidade dos resultados e sua calibração a intervalos definidos de acordo com o Plano de Calibração, tomando como referência padrões nacionais reconhecidos;
- Identificação adequada destes equipamentos de modo a que o seu estado de calibração, incluindo as datas da última e da próxima calibração, esteja evidenciado;
- Existência de um registo individual dos DMM;
- Garantia de que as condições ambientais são adequadas à execução das calibrações internas, inspecções, medições e ensaios;
- Garantia de que o manuseamento, operação e armazenamento dos DMM são executados de modo a garantir a sua integridade, exactidão e aptidão de utilização;
- Protecção dos DMM, materiais de ensaio e de referência, padrões e software de alterações que possam invalidar as condições de calibração e o seu estado de conservação e aptidão de utilização;
- Garantia de que o Plano de Manutenção e Calibração são cumpridos.

Em Portugal, o organismo requerido pelo regulamento (CE) nº 765/2008 é o O Instituto Português de Acreditação, sendo este o responsável pelas acreditações a nível nacional. O IPAC é membro da infra-estrutura europeia de acreditação, a “European cooperation for Accreditation” (EA), bem como das estruturas mundiais de acreditação, a International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) e o International Accreditation Forum (IAF)

Por fim a tabela seguinte resume as principais atividades realizadas no âmbito da acreditação pela NP ISO/IEC 17025 , pelo laboratório onde decorreu o estágio referido neste trabalho.

Tabela 3-8 – Procedimentos de um laboratório acreditado - Exemplo Envienergy

<i>Requisitos</i>	<i>Pontos</i>	<i>Descrição</i>
Requisitos de gestão	Organização	É efetuada uma descrição da empresa, organigrama, assim como descrição das funções e responsabilidades.
	Sistema de gestão	É definida a política de qualidade e a estrutura documental (incluindo a hierarquia)
	Controlo dos documentos	Define procedimentos para identificação dos documentos, a responsabilidade pela preparação, a responsabilidade e autoridade pela sua aprovação, o local de arquivo do original, a forma de controlar a distribuição de novas revisões e simultaneamente a remoção das obsoletas.
	Análise de consultas, propostas e contratos	É efetuada uma avaliação interna da capacidade da empresa em satisfazer o potencial cliente, sendo, nos casos em que esta capacidade se verifique, elaborada uma proposta que é enviada ao interessado.
	Subcontratação de ensaios e calibrações	São definidos procedimentos para avaliar e gerir fornecedores.
	Aquisição de produtos e serviços	Metodologia definida em conjunto com o ponto anterior.
	Serviço ao cliente	Permite o acompanhamento do desempenho do laboratório relativamente ao serviço adjudicado e salvaguarda a confidencialidade.
	Reclamações	Todas as reclamações são registadas.
	Controlo de trabalho de ensaios e/ou calibração não conforme	É feita a identificação e registo do trabalho não conforme. Conforme a gravidade o diretor de qualidade decide se o trabalho deverá ser repetido ou não.
	Melhoria	As possibilidades de melhoria são sempre analisadas, sejam dadas por clientes ou colaboradores, ou simplesmente constatadas ao longo do tempo.
	Ações corretivas	Ações efetuadas para eliminar as causas de potenciais não conformidades. São também definidos meios de controlo adequados.
	Ações preventivas	Os procedimentos para ações preventivas são elaborados em conjunto com o ponto anterior.
	Controlo de registos	São definidos procedimentos para os modos de identificação, recolha, indexação, acesso, arquivo, armazenamento, manutenção e eliminação dos registos técnicos e da qualidade
	Auditorias internas	São realizadas anualmente e têm como objectivo fazer o seguimento da eficácia do Sistema de Gestão, detetar desvios ao estipulado nos documentos normativos da qualidade existentes, desencadear correcções ou acções correctivas com o fim de os eliminar e evitar a sua repetição
	Revisões pela gestão	A política de qualidade e os objectivos são revistos anualmente.
Requisitos técnicos	Pessoal	Procedimentos para atualização da formação do pessoal, assim como qualificações mínimas para cada cargo.
	Instalações e condições ambientais	Procedimentos para garantir condições no que respeita a realização de ensaios na sede.
	Métodos de ensaio e calibração e validação dos métodos	Estabelece procedimentos em Instruções de trabalho nos diversos ensaios, assim como procedimentos para a validação dos métodos e cálculo de incertezas através do GUM.
	Equipamento	São definidos procedimentos para a gestão dos dispositivos de monitorização e medição.
	Rastreabilidade das medições	A rastreabilidade é garantida através de calibrações e utilização de padrões de referência.
	Amostragem	Existem procedimentos disponíveis nos locais onde esta se realiza.
	Manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar	São descritos métodos para o manuseamento dos itens a ensaiar.
	Garantia de qualidade dos resultados	A garantia de qualidade é garantida pelo uso regular de materiais de referência, ensaios de comparação interlaboratoriais, ensaios e calibrações em replicado, etc.
	Apresentação dos resultados	São estabelecidas informações mínimas a constar nos relatórios
	Cooperação com o IPAC	Disponibilidade na realização de auditorias, esclarecimentos necessários, documentação necessária, etc.

3.5. Panorama da monitorização de fontes fixas em Portugal

Dado a não existência de documentos oficiais atuais sobre o número de instalações que são obrigadas a realizar autocontrolo das suas emissões atmosféricas, foi solicitado às diferentes CCDR's e a APA o fornecimento desta situação. De acordo com a informação recebida pelas diferentes entidades, na tabela 3.9, estão presentes á nível nacional o número de instalações abrangidas pela obrigatoriedade em realizar autocontrolo, com exceção da CCDR-LVT (apenas para as pontuais), dado a base de dados desta CCDR apenas ficar disponível no final de 2014. Os dados referem-se às instalações que enviaram os seus resultados do autocontrolo em 2013, ou pelo menos, constavam na base de dados. É expectável que este número tenha sofrido alterações, dado a possibilidade de falências e/ou abertura de novas instalações. Como as listagens apenas indicavam dados como a denominação e localização das instalações, não foi possível em tempo útil classificar por setores às instalações fornecidas pelas CCDR'S, dado ao grande número de instalações das CCDR's Norte e Centro.

Tabela 3.9 – Número de instalações que realizam autocontrolo de emissões gasosas.

Entidade	Nº de instalações
CCDR-Norte	4911
CCDR-Centro	1791
CCDR-Lisboa e Vale do Tejo	Não disponível
CCDR-Alentejo	183
CCDR-Algarve	23
APA	60

Às CCDR's compete a análise dos resultados da monitorização pontual das instalações existentes nas suas respectivas regiões. Quanto a APA, esta tem sobre sua responsabilidade a análise dos resultados da monitorização contínua das instalações obrigadas a tal, assim como a análise das monitorizações pontuais das mesmas.

Do total de 6968 instalações, apenas 60 tem a obrigatoriedade de realizar monitorização contínua, correspondendo a uma percentagem inferior a 1% do total de instalações a nível continental com excepção das incluídas em Lisboa e Vale do Tejo. É importante referir que apesar da existência de monitorização contínua, as instalações continuam sujeitas a monitorização pontual, mesmo nas fontes onde os AMS estão instalados.

Relativamente a monitorização pontual, atualmente existem cerca de 22 laboratórios a prestar serviços neste tipo de monitorização, contudo alguns possuem mais do que uma norma ou métodos internos acreditados para os mesmos parâmetros. A informação abaixo corresponde ao número de vezes que determinada norma é alvo de acreditação pelos laboratórios.

A figura 3.9 resume as normas/métodos internos utilizados em Portugal para os parâmetros mais comuns, assim como número de acreditações referentes aos laboratórios que as utilizam em Portugal.

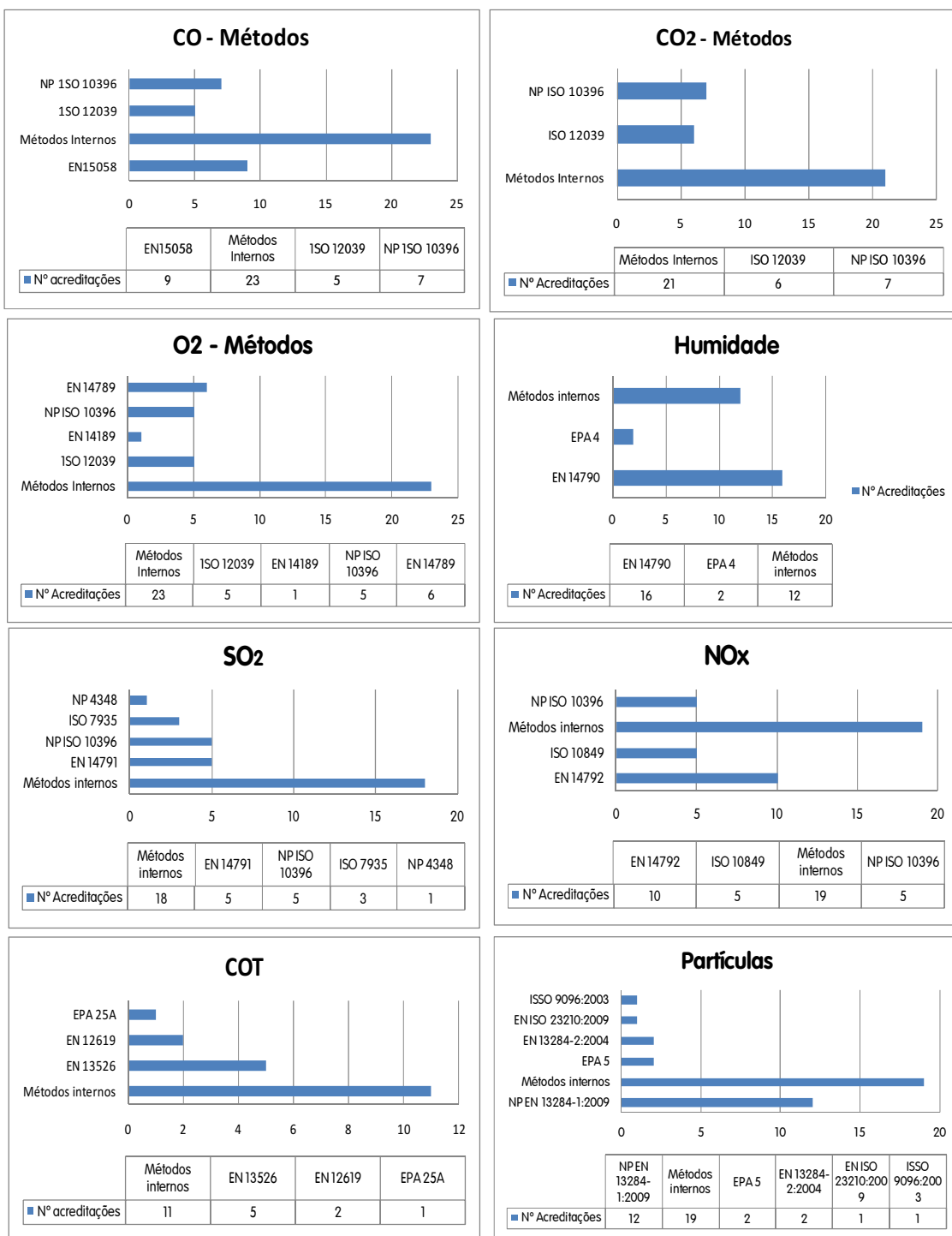


Figura 3.9 – Número de acreditações para os parâmetros mais comuns (Fonte: IPAC)

Observa-se um número relativamente elevado de laboratórios a utilizar métodos internos, que no geral possuem como base métodos existentes e que devido a possíveis desvios à norma, tiveram que ser validados. Constatou-se que os laboratórios em Portugal utilizam, na maior parte, as normas europeias (EN), ISO's e EPA (Estados Unidos), sejam diretamente ou como base para os seus respectivos métodos internos.

Quanto à monitorização contínua, na tabela 3.10 estão referenciados e divididas por setor, o número de instalações que atualmente realizam monitorização contínua em Portugal, assim como o número de fontes (chaminés) que possuem um sistema de monitorização contínuo instalado. A tabela apenas faz referência aos poluentes analisados em cada setor, contudo também são monitorizados os parâmetros periféricos necessários para a caracterização do efluente (Pressão,caudal,temperatura e oxigénio), independentemente dos poluentes monitorizados de acordo com os requisitos da legislação ou Licenças Ambientais. O gráfico da figura 3.10 compara o número total de instalações com monitorização contínua em 2009, com o número atual.

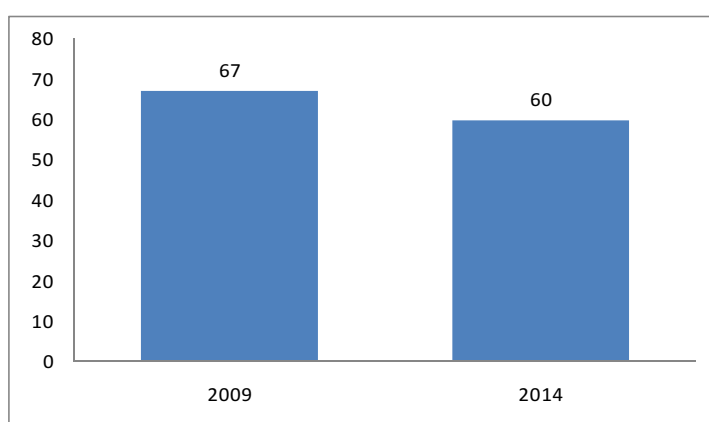


Figura 3.10 – Gráfico comparativo 2009 vs 2014 – nº de instalações com monitorização contínua

Tabela 3.10 – Instalações a realizar monitorização contínua em Portugal atualmente (Fonte: APA)

Setor	Nº instalações	Nº Fontes	Poluentes monitorizados
Agro-industrial	1	1	SO ₂
Argilas Expandidas	1	1	SO ₂ ,CO,NOx, COT's, PTS
Cal	2	2	SO ₂
Cimento	6	39	SO ₂ ,CO,NOx, COT'Ss, PTS, HCl, HF, NH ₃ , COV's
Cerâmica	13	13	SO ₂
Central termoelétrica	6	13	SO ₂ ,CO,NOx,HF, HCl, NH ₃ ; CO,NOx ; SO ₂ (*)
Centro Integrado Tratamento de Resíduos	1	1	SO ₂ ,CO,NOx, COT's, PTS, Cl
Cogeração	9	15	SO ₂ ,CO,NOx, COT's, PTS
Madeira	1	1	NOx, COT's, PTS
Fibras sintéticas	1	1	PTS

Setor	Nº instalações	Nº Fontes	Poluentes monitorizados
Incineração resíduos não perigosos	1	1	SO ₂ ,CO,NOx, HF, PTS,HCL,COT's
Incineração de resíduos perigosos	3	3	SO ₂ ,CO,NOx, HF, PTS,HCL,COT's, NH ₃ ,
Incineração de resíduos urbanos	2	5	SO ₂ ,CO,NOx, HF, PTS,HCL,COT's, NH ₃ ,Hg
Pasta de Papel	6	14	SO ₂ ,CO,NOx,PTS
Químico	1	2	SO ₂ ,CO,NOx, HF, PTS,HCL,COT's
Refinaria	2	19	SO ₂ ,CO,NOx, COT's, PTS
Siderurgia	1	1	PTS
Vidro	3	3	NOx

(*) Varia conforme combustível

Os poluentes referem-se ao conjunto de poluentes analisados em cada setor. No geral os parâmetros monitorizados são os mesmos dentro de um setor, contudo em casos como as centrais termoelétricas e de cogeração, poderá existir variações conforme a tecnologia utilizada e tipo de combustível.

Para averiguar quais o tipos de equipamentos utilizados por estas instalações, todas as instalações foram contactadas, no entanto apenas 18 instalações responderam em tempo útil. Por isto, as informações da tabela seguinte tem por base apenas as 18 respostas. As informações serão apresentadas globalmente tendo em conta cada setor e não as instalações individualmente, devido a questões de confidencialidade.

Tabela 3.11 – Equipamentos utilizados na monitorização contínua pelas instalações em Portugal (por sector)

Setor	Equipamentos utilizados (princípios de medição – poluentes e oxigénio)	Nº equipamentos (poluentes+periféricos)
Cimento	FTIR, FID, Célula de zircónio, stray light Opacímetro,	77
Central termoelétrica	FTIR, NDIR, FID, Opacímetro, célula eletroquímica,	17
Cogeração	FTIR, NDIR, FID, Opacímetro, célula eletroquímica,	11
Fibras sintéticas	Opacímetro	2
Incineração de resíduos perigosos	FTIR, FID, Monitor beta	11
Incineração de resíduos urbanos	FTIR, NDUV, scattering light	7 (apenas poluentes))
Pasta de Papel	Opacímetro	3
Refinaria	NDIR, Opacímetro, scattering light	36

4. Calibração de sistemas automáticos de medição em contínuo – Norma EN 14181:2004

Um programa de garantia de qualidade é necessário para que um sistema automático de medição continue a fornecer dados com qualidade. Sem a implementação de um programa de qualidade, os dados poderão não ter a qualidade adequada para ir de encontro aos requisitos legais e poderão ser facilmente questionados. Um programa de garantia de qualidade assegura que as atividades de controlo de qualidade são efetuadas, como calibrações, verificações diárias e auditorias de rotina, de maneira a garantir dados precisos e exatos (Jahnke,1992).

De modo a assegurar e garantir dados precisos e exatos foi elaborada a norma EN 14181:2004, que descreve os procedimentos de garantia de qualidade necessários para assegurar que um Sistema Automático de Medição instalado para realizar medições em contínuo é capaz de cumprir os requisitos de incerteza na medição, impostos por legislação, como por exemplo Diretivas Europeias ou legislação nacional.

Em Portugal, segundo informação oficiosa da APA, das 60 instalações sujeitas a monitorização em contínua, 35 são obrigadas a realizar as calibrações pela EN 14181. Tal facto não significa que outras instalações não utilizem a EN 14181, contudo não são obrigadas a tal. Para o levantamento destas informações, foi utilizado o seguinte procedimento:

- Contacto com a APA, que prontamente concedeu a listagem de instalações sujeitas a monitorização em contínuo, assim como a referência sobre a obrigação ou não de utilizar a EN 14181.
- Contacto com as instalações sujeitas a monitorização em contínuo, para questionar sobre os analisadores existentes e rotinas de calibração.
- Análise das licenças ambientais, para estimar os dados em falta (número de analisadores em contínuo).

Em Portugal, existem 4 laboratórios acreditados para realização de calibrações segundo a norma EN 14181 (Fonte: IPAC). Em consequência da acreditação estes laboratórios devem cumprir determinados requisitos já descritos anteriormente, como por exemplo, a qualificação do pessoal, correto plano de calibração e manutenção dos equipamentos e procedimentos de trabalho adequados.

No caso das instalações que não são obrigadas a cumprir a norma EN 14181:2004, segundo a APA, os instrumentos utilizados na monitorização pontual ou contínuo devem ser periodicamente (anualmente) submetidos ao controlo metrológico, e na falta deste, a calibrações efetuadas por laboratórios acreditados, preferencialmente no âmbito do Sistema Português da Qualidade, ao abrigo do artigo 28.º do Decreto-Lei n.º 78/2004, de 3 de abril. Os instrumentos calibrados devem ser acompanhados de uma ficha técnica atualizada da realização das operações de verificação/calibração, com a indicação dos procedimentos utilizados para assegurar a rastreabilidade e exatidão dos resultados das medições.

4.1. Descrição

A norma EN 14181:2004 aplica-se a instalações de incineração e co-incineração e a grandes instalações de combustão de acordo com as Diretivas 2000/76/EC e 2001/80/EC que foram substituídas pela Diretiva 2010/75/EU, no entanto pode ser aplicada a qualquer tipo de AMS

instalado em qualquer tipo de actividade, sendo que a obrigatoriedade de aplicação da Norma é apenas para instalações WID e LCPD.

Na EN 14181 são especificados três níveis de Garantia de Qualidade do AMS (QAL's) e um teste de verificação anual (annual surveillance test - AST):

Nível de Qualidade 1 (QAL 1) - Nível de garantia que aprova que o equipamento de monitorização antes da sua instalação é adequado para o fim que vai desempenhar. A EN 14181 não define os critérios para este nível, por isso o equipamento deverá cumprir os requisitos de performance definidos na Norma EN ISO 14956 (EN 15267-3 para novos AMS), e as incertezas especificadas em Diretivas da União Europeia. Normalmente este nível é da responsabilidade do fabricante do equipamento.

Nível de Qualidade 2 (QAL 2) - Procedimento para demonstrar que o AMS mantém a qualidade de medição durante o seu funcionamento normal, fazendo testes funcionais utilizando para o efeito diversos padrões e posteriormente calibrando o AMS utilizando Métodos de Referência (SRM- Standard reference method), verificando se o AMS cumpre os requisitos definidos em Diretivas da União Europeia.

Nível de Qualidade 3 (QAL 3) - Procedimento para verificar se o equipamento mantém os níveis de qualidade requeridos durante o seu funcionamento normal. São efetuados controlos com zero e span e realizadas diversos tipos de cartas de controlo.

AST - Procedimento para demonstrar que o AMS mantém a qualidade de medição entre calibrações QAL 2 e verificação da validade da função definida durante cada QAL 2 e se a variabilidade se mantém adequada/aceitável de acordo com os requisitos legais. Este procedimento implica a realização de testes funcionais com recurso a diversos padrões.

Estes níveis de garantia de qualidade seguem uma sequência lógica para demonstrar a adequabilidade do AMS, isto é, correta instalação, certificação e calibração, acompanhados por controlo contínuo e operação correta, conforme a figura 4.1. (Environment Agency - UK, 2008).

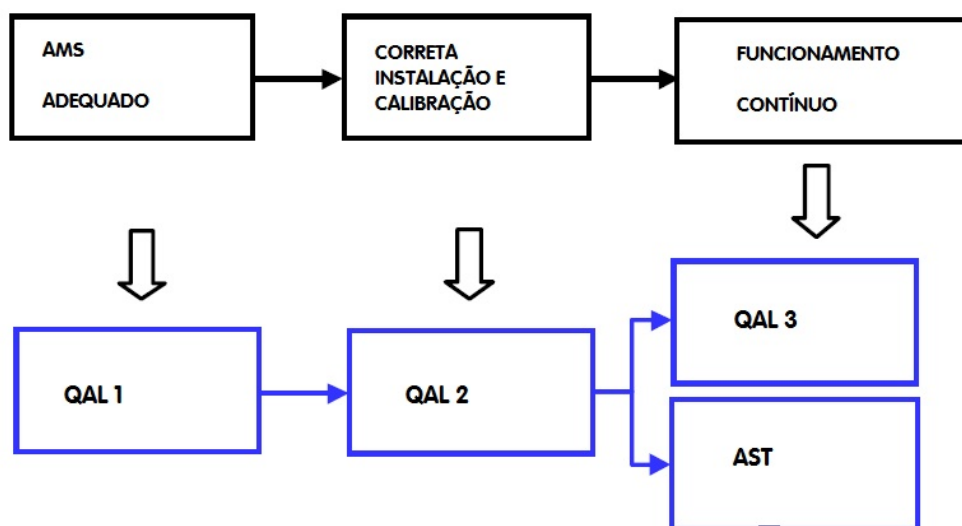


Figura 4-1 – Estrutura básica da EN 14181:2004 (Adaptado de Environment Agency-UK, 2008)

De acordo com a norma deverão realizar-se testes QAL 2 de 3 em 3 anos para instalações WID (Waste Incineration directive) e de 5 em 5 anos para instalações LCPD (Large Combustion Plant Directive). Poderão ser necessários testes QAL 2 adicionais quando existem alterações significativas na instalação ou então após uma intervenção no AMS que possa por em causa a calibração anterior.

4.2. Metodologia para a calibração de SAM – QAL 2 e AST

Segundo a Norma EN 1418:2004, a calibração dos sistemas automáticos de medição é dividida em 2 fases distintas:

- Realização de **testes funcionais** e verificações que assegurem que o AMS foi instalado correctamente e que cumpre com os requisitos mínimos definidos;
- Realização de **medições paralelas** utilizando um SRM (Standard Reference Method) para se estabelecer uma função de calibração, e avaliar a variabilidade dos valores medidos pelo AMS.

A única diferença entre o QAL 2 e o AST, é o facto de no AST a função de calibração (previamente definida no QAL 2), ser verificada usando um menor número de medições paralelas. Relativamente aos testes funcionais, estes consistem nos mesmos para ambos os níveis (QAL 2 e AST). Caso a função de calibração seja validada pelo AST, não será necessária nenhuma ação adicional, caso contrário, será necessário um QAL 2 completo.

a) Testes funcionais

Os ensaios QAL 2 e AST devem realizar-se no máximo até 1 mês após a realização dos testes funcionais. Maiores intervalos podem ser utilizados se o operador evidenciar que não existem alterações significativas na resposta do AMS.

Os testes funcionais a realizar são:

Tabela 4-1 – Elementos que devem integrar os testes funcionais (extrativos vs não extrativos)

Testes	QAL2		AST	
	Extrativo	Não Extrativo	Extrativo	Não Extrativo
Alinhamento e limpeza		X		X
Sistema de amostragem	X		X	
Documentação e registos	X	X	X	X
Teste às fugas	X		X	X
Verificação do zero e span	X	X	X	
Linearidade			X	X
Interferentes			X	X
“Drift” do zero e span (QAL3)			X	X
Tempo de resposta	X	X	X	X
Relatório	X	X	X	X

Alinhamento e limpeza

Realizar uma inspeção visual do CEM (Continuous emission monitoring system) verificando:

- Verificação interna do analisador;
- Limpeza de componentes ópticos;
- Verificar existência de obstruções do sistema óptico;
- Alinhamento do sistema de medição (utilizando filtros ópticos p.e.)
- Controlo de contaminações, etc.

Inspeção visual do sistema de amostragem

Realizar uma inspeção visual a todo o sistema de amostragem (linha de amostragem, acondicionamento da amostra quando necessário, bombas, conexões, filtros, etc) de forma a verificar se não existem falhas visíveis que ponham em causa a qualidade dos resultados.

Documentação e Registos

Verificar se estão disponíveis os manuais do equipamento, registos de intervenções, registos zero e span diários (QAL3), registos manutenção e outros documentos relevantes.

Teste às fugas

Realizar o teste às fugas a toda a linha de amostragem (em equipamentos de medição com extração). O caudal de fugas não deverá ser superior a 2% do caudal médio de amostragem do equipamento.

Verificação Gás Zero e Span

Devem ser utilizados materiais de referência zero e span para verificar as correspondentes leituras do AMS. A Norma EN 14181:2004 não especifica os critérios de aceitação para a verificação do zero e do span, desta forma podem ser utilizados critérios definidos na Norma EN 15267-3:2007.

Este teste poderá ser realizado em simultâneo com o teste de linearidade através da resposta do analisador aos gases padrão certificados.

Verificação linearidade (lack of fit)

A verificação da linearidade do analisador é realizada utilizando 5 misturas com concentrações distintas. As concentrações podem ser obtidas a partir de um único gás padrão utilizando um sistema de diluição calibrado (que poderá ser automático ou manual) ou utilizando gases padrões que possuam as concentrações adequadas. No caso de analisadores não extractivos (opacímetros), são utilizados filtros óticos devidamente calibrados.

As concentrações geradas, sempre que possível, serão de aproximadamente 0, 20, 40, 60 e 80% de 2 vezes o valor limite de emissão. Em certos casos poderá haver a necessidade de fazer o teste de linearidade numa gama mais alargada. A sequência de leituras das várias concentrações deve ser aleatória.

O teste de linearidade pode ser realizado diretamente no AMS, logo que seja realizado um

teste com a maior concentração através de toda a linha de amostragem. Poderão ser realizados os testes às fugas, verificações de zero e span e tempos de resposta em simultâneo com o teste de linearidade.

Após a leitura de todas as concentrações é realizada e estabelecida uma recta de regressão linear entre os valores lidos pelo AMS (y) e os valores do padrão de referência (x):

$$y_i = a + B(X_i - X_z) \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo o coeficiente "a" (ordenada na origem) obtido pela seguinte equação:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{Equação 2})$$

onde,

a - média dos valores lidos pelo equipamento;

Yi - leitura individual do equipamento;

n - número de leituras.

O coeficiente B é obtido pela seguinte equação;

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n y_i (X_i - X_z)}{\sum_{i=1}^n y_i (X_i - X_z)^2} \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

Xz - média dos valores da concentração do padrão de referência;

Xi - valor individual da concentração do padrão de referência;

A função $Y_i = a + B(X_i - X_z)$ é convertida em $Y_i = A + BX_i$, calculando o valor de A pela seguinte equação:

$$A = a - B.X_z \quad (\text{Equação 4})$$

De seguida devem ser calculados os valores residuais das concentrações médias em cada nível de concentração.

É calculado, para cada nível de concentração, a média das leituras do AMS através da seguinte equação:

$$\overline{Y_c} = \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^{m_c} Y_{c,i} \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

$\overline{Y_c}$ – média das leituras efectuadas pelo AMS no nível de concentração c ;

$Y_{c,i}$ – leitura individual efectuada pelo AMS no nível de concentração c ;

m_c – número de repetições no mesmo nível de concentração c .

O cálculo do valor residual d_c para cada média de valores é calculado pela seguinte equação:

$$d_c = \overline{y_c} - (A + Bc) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde A e Bc são retirados a partir da reta.

Convertendo d_c expresso em concentração para um valor relativo $d_{c,rel}$ é utilizada a seguinte equação:

$$d_{c,rel} = \frac{d_c}{c_u} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 7})$$

Os valores residuais para cada nível de concentração testado deverão ser inferiores a 5%.

Zero & Span Drift (audit)

O zero e span drift são obtidos através dos registos do QAL 3 (quando existente).

Tempo de Resposta.

É introduzido gás zero o mais próximo da sonda de amostragem e após a estabilização das leituras do AMS é introduzido gás padrão, o tempo de resposta é o tempo que o analisador demora a alcançar 90% do valor nominal do padrão introduzido. O tempo de resposta não deverá exceder o tempo de resposta medido no QAL 1.

Interferentes

As interferências são avaliadas através da injeção no sistema de amostragem de padrões de compostos individuais e registando a resposta dos restantes parâmetros. A Norma EN 14181:2004 não especifica os critérios de aceitação para a verificação de interferentes, desta forma podem ser utilizados critérios definidos na Norma EN 15267:3:2007, pois esta norma contempla os requisitos de performance para a utilização de AMS.

b) Medições paralelas – QAL 2 (Cálculo da função de calibração)

Os testes paralelos, realizados de acordo com os métodos de referência, irão verificar se as leituras do AMS são confiáveis e chegar a uma função de calibração. Isto inclui uma série de operações estatísticas e testes para verificar se o ASM cumpre os valores de incerteza da legislação em vigor. A incerteza do AMS é determinada calculando a variabilidade da função de calibração, tal como definido a seguir.

O local de amostragem deverá ter o espaço suficiente para manuseamento de sondas, deverá ter condições de segurança e as tomadas de amostragem deverão estar localizadas e

construídas de acordo com as Normas EN 12384-1 ou EN 15259. Para a realização das medições paralelas é obrigatório a utilização de um SRM (Standard Reference Method).

Após a realização dos testes funcionais deverá seguir-se o seguinte fluxograma previsto na Norma EN 14181:2004:

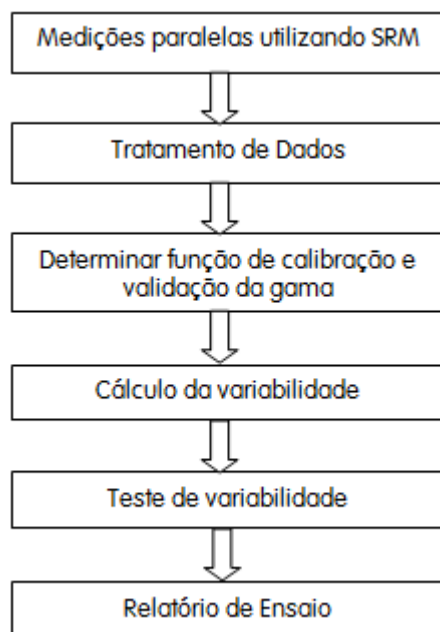


Figura 4-2-Diagrama para calibração e testes de variabilidade (Fonte: EN 14181)

Para o nível QAL 2 deverão efectuar-se pelo menos 15 medições paralelas durante pelo menos 3 dias distintos e o zero deverá ser obtido preferencialmente com a instalação parada, caso contrário deverão ser utilizados padrões de ar zero. Durante a realização das medições paralelas o laboratório deverá medir os sinais eléctricos (p.e. 4- 20 mA) directamente do AMS, utilizando um sistema independente.

Relativamente à duração das medições paralelas, estas deverão ser de pelo menos 30 minutos para instalações WID e 60 minutos para instalações LCPD. Se o tempo de amostragem for inferior a 60 minutos, o intervalo entre o início de cada uma das amostragens deve ser de pelo menos 60 minutos.

Com os dados obtidos, calcula-se posteriormente a função de calibração. Esta poderá ser obtida através de 2 métodos distintos, sendo a escolha dependente da diferença entre o valor máximo e mínimo de concentração medida pelo método de referência. Existe ainda a possibilidade de um terceiro método, aqui denominado como método C, no entanto este método ainda não é contemplado pela EN 14181:2004.

Método A

É utilizado quando a diferença entre o valor máximo e o mínimo de concentração medida pelo SRM é superior a 15% do VLE. Este método consiste numa regressão linear standard, sendo obrigatório medir um ponto próximo do zero, e demonstrar que o AMS lê zero ou aproximadamente zero quando não existem emissões. A título informativo na figura 4.3 apresenta-se um exemplo de aplicação do método A.

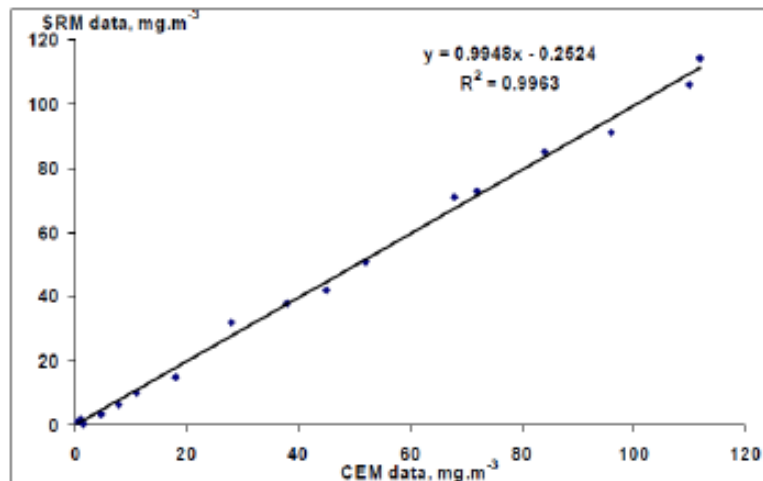


Figura 4-3 – Exemplo de função de calibração –método A (Fonte: Technical Guidance Note (M20))

A função de calibração é dada pela equação 8, obtida através de concentrações conhecidas e do respetivo sinal do AMS.

$$y = a.x + b \quad (\text{Equação 8})$$

Onde,

y é o valor calibrado

x é o sinal ou concentração do AMS.

Sendo b calculado da seguinte maneira,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Equação 9})$$

Método B

Utilizado quando a diferença entre o máximo valor e o mínimo valor de concentração medida pelo SRM é inferior a 15% do VLE. Este método faz uma média dos valores medidos e força a regressão linear a passar no zero. Desta forma é obrigatório medir um ponto próximo do zero, e demonstrar que o AMS lê zero ou aproximadamente zero quando não existem emissões. De modo análogo, apresenta-se um exemplo da sua aplicação.

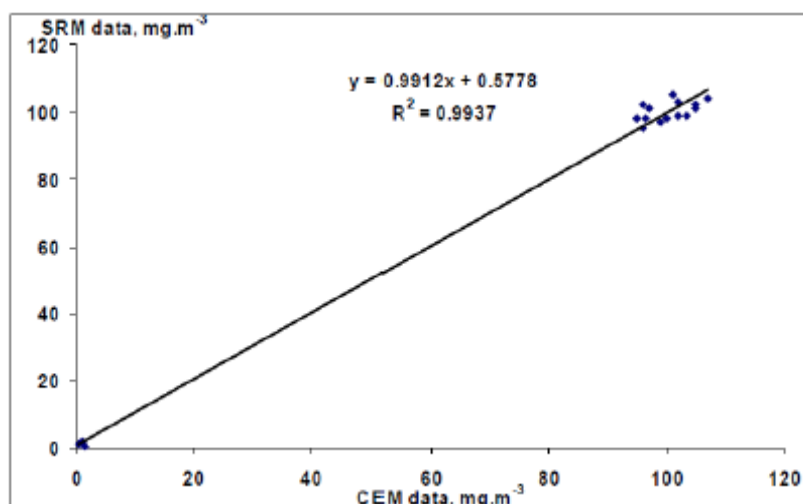


Figura 4-4 - Exemplo de função de calibração –método B (Fonte: Technical Guidance Note (M20))

A de calibração é igualmente dada pela equação 10.

$$y_i = a + b x_i \quad (\text{Equação 10})$$

Onde,

x : é o resultado do analisador em contínuo

y : resultado do SRM

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\hat{a} = -\hat{b} \cdot Z \quad (\text{Equação 12})$$

O Z é a diferença entre o zero lido e 0.

Método C

Este método aplica-se quando todas as concentrações medidas são inferiores ao intervalo de confiança 95% do VLE diário. Nestes casos definir uma função de calibração de acordo com a Norma EN 14181 é impossível, os valores medidos são muito próximos de zero e as incertezas tanto do SRM como do AMS poderão ter uma grande influência na função de calibração. Como este método está fora do âmbito da EN 14181, caso seja utilizado, deverá ser informado e justificado no relatório do ensaio de modo a que os órgãos competentes tenham conhecimento.

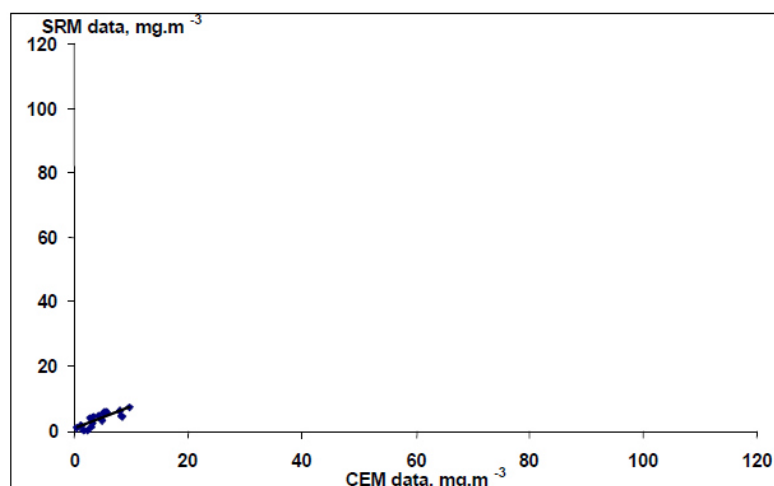


Figura 4-5 – Exemplo de função de calibração –método C (Fonte: Technical Guidance Note (M20))

Nestes casos um método alternativo poderá ser utilizado:

- O laboratório poderá examinar o histórico de emissões e caso sejam expectáveis emissões em concentrações muito baixas o laboratório deve contactar a APA para que possa reduzir o número de medições paralelas. Caso a instalação seja nova, então será obrigatório realizar no mínimo 15 medições, para caracterizar correctamente a instalação e avaliar a eficiência dos equipamentos de redução;
- Realizar 3 a 5 medições tanto para QAL 2 como para AST;
- As medições com o SRM servem para verificar a resposta do AMS para baixas concentrações. A diferença entre os resultados do SRM e do AMS não deve diferir mais do que metade do intervalo de confiança 95% do VLE diário;
- Poderão ser utilizados padrões para calibrar o AMS, por exemplo os resultados do teste de linearidade podem ser utilizados, neste caso o valor do materiais de referência deve ser colocado no eixo Y e o valor do AMS no eixo X. Caso sejam utilizados gases padrão, estes devem ser certificados e com uma incerteza inferior a 2%. Se for utilizado um meio de diluição, a incerteza do diluidor mais a incerteza do gás padrão não deverá ser superior a 2%.

Teste de Variabilidade

Após definir a função de calibração deverá realizar-se o teste de variabilidade. É de realçar que a função de calibração é válida desde o zero até ao $y_{s,max}$, determinado durante o QAL 2, mais um acréscimo de 10%, isto implica que apenas valores dentro desta gama são considerados valores válidos de medição. Contudo, segundo o Guia de Aplicação da EN14181:2004, se for necessário ter confiança em valores medidos fora da gama validada, podem ser utilizados materiais de referência zero e em concentrações próximas do VLE. Neste caso é calculado o desvio entre o valor de calibração medido pelo AMS no zero e no VLE e o correspondente valor medido pelo SRM. O desvio na concentração próxima do VLE deve ser inferior à incerteza definida em legislação. O desvio para a concentração zero deverá ser inferior a 10% do VLE. Este teste é realizado com os valores da medição corrigidos para base seca e teor de O_2 especificada pela norma de emissão para verificação do cumprimento do VLE.

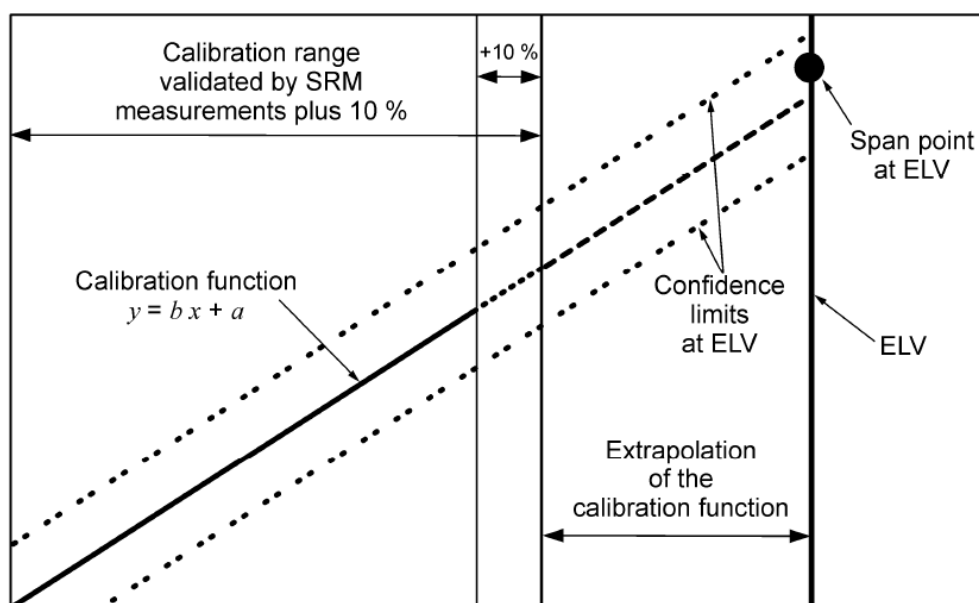


Figura 4-6 – Extrapolação do intervalo de calibração

De forma a verificar a **variabilidade** segundo a Norma EN 14181, deve-se calcular o desvio padrão das medições paralelas - S_D usando as seguintes fórmulas:

Diferença entre os valores do SRM e do AMS (calibrados)

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}; \quad (\text{Equação 13})$$

Respectiva média:

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n D_i \quad (\text{Equação 14})$$

$$S_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde,

$y_{i,s}$ = concentração do composto a analisar determinado pelo SRM

$\hat{y}_{i,s}$

$\hat{y}_{i,s}$ = concentração média do composto a analisar obtido pelo Sistema Automático de Medição (AMS)

N= Número de medições comparativas.

Para verificar se a **variabilidade** dos valores medidos pelo AMS é aceitável, deverá verificar-se a seguinte condição,

$$S_D < \sigma_0 K_v \quad (\text{Equação 16})$$

Onde,

K_v = valores de teste baseados num χ^2 Test, com um β - Value de 50%.

σ_0 = Incerteza proveniente de requisitos legais.

A Norma EN 14181 refere no ponto 6.6 que para converter estes valores no desvio padrão σ_0 , deve usar-se o seguinte factor de conversão; $\sigma_0 = P.E / 1,96$, onde P é o valor do intervalo de confiança de 95% (em percentagem do VLE) definida em Legislação Nacional ou Directivas Europeias e E o VLE do poluente em questão.

O diagrama abaixo descreve todas etapas para a calibração e teste de variabilidade.

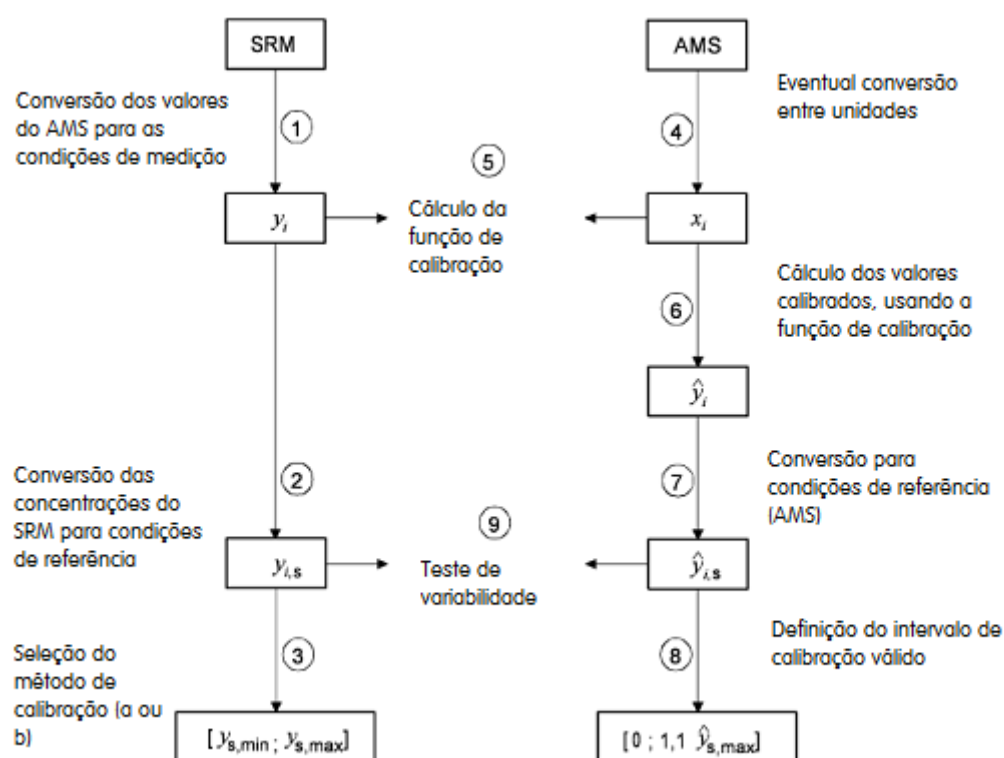


Figura 4-7 – Passos para a calibração e teste de variabilidade – QAL2 (Fonte: EN14181:2004)

c) Medições paralelas – AST (Validação da função de calibração)

O objectivo destas medições paralelas é a de verificar se a função de calibração se mantém válida e a precisão do AMS se mantém dentro dos requisitos mínimos. Se as medições efectuadas incluírem concentrações superiores à gama validada, a gama de calibração pode ser validada para um intervalo maior, não superior a 50% do VLE.

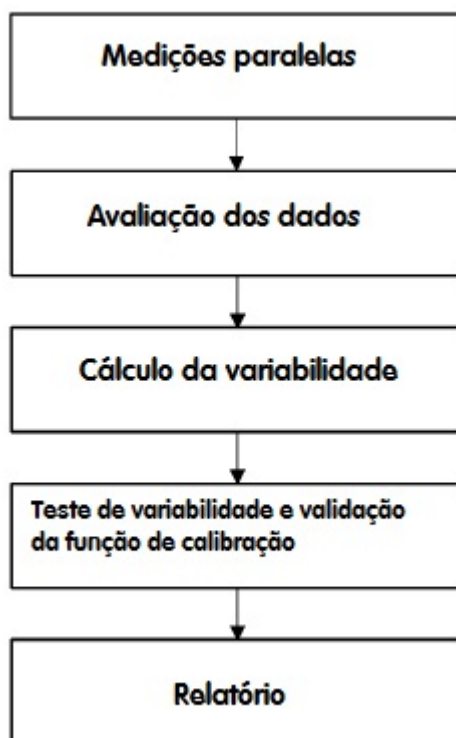


Figura 4-8 - Diagrama para calibração e testes de variabilidade (Fonte: EN 14181)

Posteriormente às medições paralelas, o teste de variabilidade e a validação da função de calibração são efetuados da seguinte maneira:

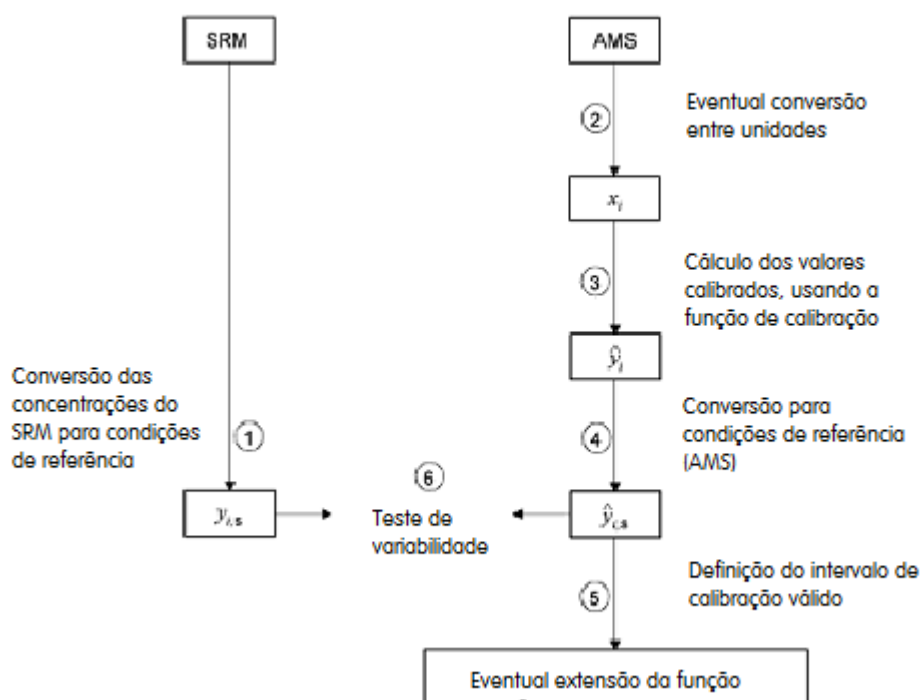


Figura 4-9 – Passos para a realização do teste de variabilidade e da função de calibração, assim como verificação da validade do intervalo de calibração válido.

São calculados os valores medidos pelo AMS \hat{y}_i através dos sinais medidos e utilizando a reta de calibração definida durante os QAL 2, e convertidos para as condições de referência utilizando as medições periféricas do AMS (quando aplicável) e calcular $\hat{y}_{i,s}$.

A variabilidade dos valores medidos pelo AMS é aceite se a seguinte condição for cumprida,

$$S_D < 1,5\sigma_0 K_v \quad (\text{Equação 17})$$

A validade da recta de calibração é aceitável quando é cumprida a seguinte condição:

$$\left| \overline{D} \right| \leq t_{0,95}(N-1) \frac{S_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 \quad (\text{Equação 18})$$

d) Periféricos

A norma EN 14181:2004 especifica requisitos para as medições periféricas, estes parâmetros são necessários medir no entanto não existem características de performance definidas na WID e LCPD.

As medições periféricas envolvem os seguintes parâmetros:

- Oxigénio (O₂);
- Teor de humidade (H₂O);

- Temperatura;
- Pressão.

Os testes funcionais devem ser realizados para o oxigénio e o teor de humidade (se aplicável), no entanto um QAL 2 completo poderá não ser necessário. No entanto se o AMS falhar os testes QAL 2 utilizando as medições periféricas do operador, então poderão ser utilizados as medições periféricas do SRM. Caso desta forma o CEM passe nos QAL 2 então o operador deverá verificar os analisadores de medições periféricas através de uma calibração QAL 2.

Para a realização dos testes de variabilidade para o oxigénio e teor de humidade, os seguintes valores de VLE virtuais e incertezas devem ser utilizados:

Oxigénio: VLE=21%, 95% IC=10%

Teor de Humidade: VLE=25%, 95% IC= 30%

Se o teor de humidade lido pelo AMS não for o correcto quando comparado aos valores do SRM, então deve ser realizado um QAL 2 utilizando as medições feitas com o SRM.

4.3. Cartas de controlo – QAL3

Este nível de qualidade envolve os operadores da instalação e não requer que os procedimentos sejam realizados por um laboratório acreditado. De acordo com EN 14181:2004, O QAL3 é um procedimento de garantia de qualidade contínuo, feito através de verificações zero e span, para manter e demonstrar que são cumpridos os requisitos de qualidade do AMS durante o seu normal funcionamento. Ou seja, tem como objetivo detetar drifts e alterações na precisão do AMS. Devem ser utilizados materiais de referência na execução dos ensaios (gases padrão certificados ou filtros no caso dos monitores de partículas). De maneira esquemática, o seguinte procedimento deve ser realizado:

- Medição dos valores zero e span;
- Criar gráficos utilizando cartas de controlo, como exemplificado no anexo 9.
- Através das cartas de controlo avaliar o desempenho do equipamento. Conforme o tipo de carta de controlo utilizada é possível verificar quais os tipos de erros (aleatórios ou sistemáticos).

Ao utilizar cartas de controlo, o utilizador deve determinar níveis em que, de acordo com o valor do drift, deverão ser tomadas ações. Tipicamente existe um nível de alerta e um nível de ação. Estes níveis são obtidos através de múltiplos de s_{ams} , que trata-se do desvio padrão definido pela EN 14181:2004. Este valor é calculado da seguinte forma:

$$s_{ams} = \sqrt{u_{inst}^2 + u_{temp}^2 + u_{volt}^2 + u_{pres}^2 + u_{outros}^2} \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde,

u_{inst}^2 é a incerteza da instabilidade

u_{temp}^2 é a incerteza devido as variações da temperatura ambiente

u_{volt}^2 é a incerteza devido as variações na voltagem

u_{press}^2 é a incerteza devido as variações na pressão ambiente

$u_{materiais}^2$ é a incerteza associada aos materiais de referência, constantes nos certificados que os acompanham.

De acordo com a EN 14181:2004, pode ser utilizada qualquer tipo de carta de controlo, seja manual ou automática (alguns equipamentos mais recentes fazem verificações zero e span automaticamente). Contudo a norma refere dois tipos de carta de controlo:

- **Shewhart** – É um tipo de carta de controlo mais simples e consequentemente com maior facilidade de utilização, sendo necessárias duas cartas – uma para span e outra para zero. Os valores são apresentados em função do tempo, podendo ser em valores absolutos ou na diferença entre o valor lido e o valor do padrão.

Este tipo de carta apenas indica se o drift é superior ao aceitável ou se a precisão do equipamento piorou. A EN 14181:2004 e os guias técnicos sugerem as seguintes maneiras de obtenção dos níveis de alerta e de ação:

Limite de alerta

$$y \pm \frac{2s_{ams}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 20})$$

Ou simplesmente;

$$y \pm 2s_{ams} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde, y é o valor lido e n o número de repetições consecutivas do teste. O tempo de leitura varia conforme o tempo de resposta do analisador.

Limite de correção (ou ação)

$$y \pm \frac{3s_{ams}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 22})$$

Ou simplesmente,

$$y \pm 3s_{ams} \quad (\text{Equação 23})$$

Onde, y é o valor lido e n o número de repetições consecutivas do teste.

As regras para decidir se deverá ser tomada alguma ação, para este tipo de carta de controlo, são (em ordem decrescente de importância):

- Um ou mais pontos estão acima do limite de ação;
- Três pontos consecutivos estão acima do limite de alerta;
- Quatro de cinco pontos consecutivos estão acima da metade do limite de alerta
- Oito pontos consecutivos estão no mesmo lado da linha central.

- Seis pontos consecutivos apresentam uma tendência de crescimento ou decrescimento.
- **CUSUM (*cumulative sum chart*)** – Este tipo de carta de controlo, como o nome indica, utiliza todos os dados disponíveis. Deste modo é uma forma mais sensível de detectar pequenas mudanças na média.

Princípio: Considera-se um valor alvo "Y" (valor dos padrões). A carta de controlo deverá calcular a diferença do novo valor (lido) e o valor alvo "Y", sendo posteriormente adicionado a soma acumulativa.

Se os valores das medições estiverem próximos do valor alvo, a curva do gráfico permanece perto de zero. Uma curva positiva indica que os resultados são superiores ao valor alvo e uma curva negativa indica o contrário. Mudanças graduais na série de dados são visíveis através de mudanças bruscas na forma da curva.

5. Caso de estudo

Para por em prática os procedimentos descritos na norma EN 14181:2004 recorreu-se a um sistema automático de medição (FTIR) acoplado a uma instalação de combustão existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, dado ser um equipamento utilizado normalmente para monitorização contínua em unidades industriais. Durante o estágio existiu o contacto com ensaios AST/QAL2 em contexto real, contudo optou-se por este caso de estudo, devido a prazos e possíveis questões de sigilo que poderiam existir nas instalações industriais. Relativamente ao nível de qualidade QAL 1, sendo este de responsabilidade do fabricante não é alvo de estudo no presente trabalho.

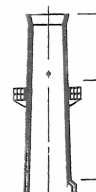



Figura 5-1 – Local dos ensaios

5.1. Descrição

O caso de estudo usou como fonte uma caldeira a pellets, cujas características se apresentam na tabela 5.1.

Tabela 5-1 – Descrição da fonte

Secção/ diâmetro interno da fonte pontual	Circular $\varnothing=0,08\text{ m}$; Área = $0,02\text{ m}^2$	
Nº Tomas de amostragem existentes/utilizadas	1/1	
Comprimento dos segmentos rectilíneos, livres de perturbação, adjacentes à toma de amostragem	$a \geq 5 \varnothing$; $b \geq 5 \varnothing$ Cumpra a seguinte Norma: NP 2167/EN 13284-1	
Descrição do Processo	Caldeira a Biomassa 	
Capacidade Nominal	9,5 kW	
Capacidade Dia Amostragem	Potências nível 3 e 5	
Combustível	Biomassa (caroço de azeitona)	
Equipamentos Redução	n.a	
Altura Chaminé	4,70 metros	

O sistema de medição de poluentes a aplicar o QAL 2 consite num analisador Gasmel CEMS II . Trata-se de um analisador de gases FTIR que foi concebido para monitorização em contínuo de emissões e processos. Pode medir H_2O , CO_2 , CO , N_2O , NO , NO_2 , SO_2 , HCl , HF , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , e C_2H_4 . Contudo, os ensaios realizados apenas incidiram sobre NO , CO_2 e CO .

Na tabela 5.2. apresentam-se as características técnicas relevantes para a aplicação do QAL 2.

Tabela 5-2- Características técnicas relevantes

Parâmetros	NO	CO ₂	CO
Marca	GASMET		
Modelo	GASMET CEMS II		
Gama do analisador	0-2000 ppm Base húmida	0-25% vol Base húmida	0-10000 ppm Base húmida
Princípio de Medição	FTIR	FTIR	FTIR
Sonda de amostragem/filtro	Aquecida a 180 °C com filtro poroso para partículas		
Comprimento da linha de amostragem	Aproximadamente 7 metros		
Material da linha de amostragem	PTFE		
Sinal de Saída	4-20 mA		
Teste de Aptidão <i>QAL1</i>	mCERTs Certification Range: 0-200 mg/Nm ³	mCERTs Certification Range: 0-25% vol	mCERTs Certification Range: 0-300 mg/Nm ³
Gama a validar	0-2000 ppm	0-15% vol	0-2500 ppm



Figura 5-2 – Analisador em contínuo – FTIR (DAO)

Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados nestes ensaios cumprem todas as normas necessárias, assim como os requisitos de manutenção e calibração especificados nos respectivos planos de calibração dos equipamentos. Durante os ensaios foram realizadas verificações zero e span ao analisador de gases *Horiba*.

Na tabela 5.3. apresentam-se todos os equipamentos e padrões usados no presente trabalho.

Tabela 5-3 Equipamentos

Horiba PG 250	Analizador de gases automático, com capacidade para medir as concentrações, em tempo real, de O ₂ , CO, NOx, SO ₂ e CO ₂ , da marca HORIBA, com o n.º de série H000ZC10.
Caudalímetro Bios Defender	Caudalímetro padrão, da marca BIOS DEFENDER 510 com o n.º de série 115950
CaudalímetroDry Cal	Caudalímetro padrão, da marca DRY CAL, com o n.º de série 107086
Gases Padrão Certificados	Padrões de O ₂ , CO, NO, CO ₂ , rastreados à NIST/NMI
Multímetro	Digital Multimeter
LoggerDaq PRO	Logger de recolha de sinais (mA e outros) com o n.º série 7007428

Os padrões utilizados nos ensaios são todos certificados e com rastreabilidade PRAXAIR.

Tabela 5-4 – Padrões Utilizados

GASES PADRÃO	CO	CO ₂	NO
CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS	2537 ppm	15,3 %	1508 ppm
NÚMERO DO CERTIFICADO	L-0185/12	L-0185/12	L-0199/12
VALIDADE	29-10-2015	29-10-2015	16-11-2015

5.2. Resultados – Ensaios de aplicação, QAL 2

5.2.1. Testes Funcionais

Para realização dos testes funcionais foram utilizadas as seguintes normas e guias técnicos:

- EN 14181:2004: Stationary source emissions – Quality Assurance of automated measuring systems;
- FprCEN/TR 15983 Stationary source emissions – Guidance of application of EN 14181:2004;
- Technical Guidance Note (Monitoring) M20 Quality assurance of continuous emission monitoring systems – application of BS EN 13284 – 2 .

Alinhamento em limpeza

Não aplicável, pois o sistema é extrativo.

Inspeção visual do sistema de amostragem

O analisador GASMET CEMS II encontra-se numa cabine climatizada, com condições adequadas ao seu funcionamento. O espaço e acessos para manutenção e calibração são adequados.

Todos os componentes do equipamento encontram-se em bom estado, nomeadamente: sonda de amostragem, bombas, linhas de amostragem e filtros.

Documentação e registos

Foram facultados documentos importantes como o manual do equipamento e resultados do QAL 1. Não existem documentos relativos ao QAL 3, pois este nível de qualidade ainda não foi implementado. O equipamento entrou em atividade recentemente e é usado de forma regular em estudos de combustão de biomassa (leito fluidizado, caldeira a biomassa, etc).

Teste às fugas

Para verificação das fugas foi introduzido azoto na linha de amostragem e registada a leitura do analisador de oxigénio, sendo admissível um desvio máximo de 1% da gama de medição.

A leitura de oxigénio foi de 0%, o que confirma a não existência de fugas.

Verificação Zero e Span

A verificação do ajuste do zero e do span foi efectuada em simultâneo com o teste de linearidade através da resposta do analisador aos gases padrão certificados.

A Norma EN 14181:2004 não especifica os critérios de aceitação para a verificação do zero e do span desta forma foram utilizados critérios definidos na Norma EN 15267-3:2007.

O desvio máximo deverá ser $\pm 2\%$ da gama de medição para NO e CO e 0,3% para o CO_2 .

Tabela 5-5 – Resultados da verificação zero e span.

Parâmetro	Padrão	Valor AMS	Desvio	Critério Aceitação
CO_2 (%vol)	0,0	0,02	0,02 % vol	0,3% vol
	15,3	14,99	0,3 % vol	0,3% vol
NO (ppm)	0,0	0,07	0,0 % GM	2% GM
	1508,0	1481,7	-1,3 % GM	2% GM
CO (ppm)	0,0	0,3	0,0 % GM	2% GM
	2537,0	2515,7	-0,8 % GM	2% GM

GM -Gama

Para todos os parâmetros são cumpridos os critérios definidos.

Teste de linearidade

A linearidade do analisador para os compostos gasosos foi realizada através da injeção de padrões no sistema de amostragem, apresentando padrões certificados com uma incerteza inferior a 2%. São gerados padrões de concentrações inferiores utilizando um sistema de diluição conforme a norma ISO 6145-2: *Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods* (Ver figura 3.6).

A Norma EN 14181:2004 refere que a verificação deve ser realizada a 0%, 20%, 40%, 60% e 80% de 2 vezes o VLE, no entanto o teste foi realizado a aproximadamente 0%, 20%, 40%, 60% e 80% dos valores dos padrões. O caso em questão não possui obrigação de cumprir VLE'S e a sua gama de medição é alargada.

Foi calculado o valor de resíduo de acordo com o anexo B da Norma EN 14181:2004 sendo o critério de aceitação Valor Residual (dc_{rel}) < 5%. Foram utilizadas as equações (1) a (7) na realização dos cálculos, referidas no capítulo anterior.

a) Dióxido de carbono

Os resultados obtidos no teste de linearidade estão evidenciados na tabela 5.6.

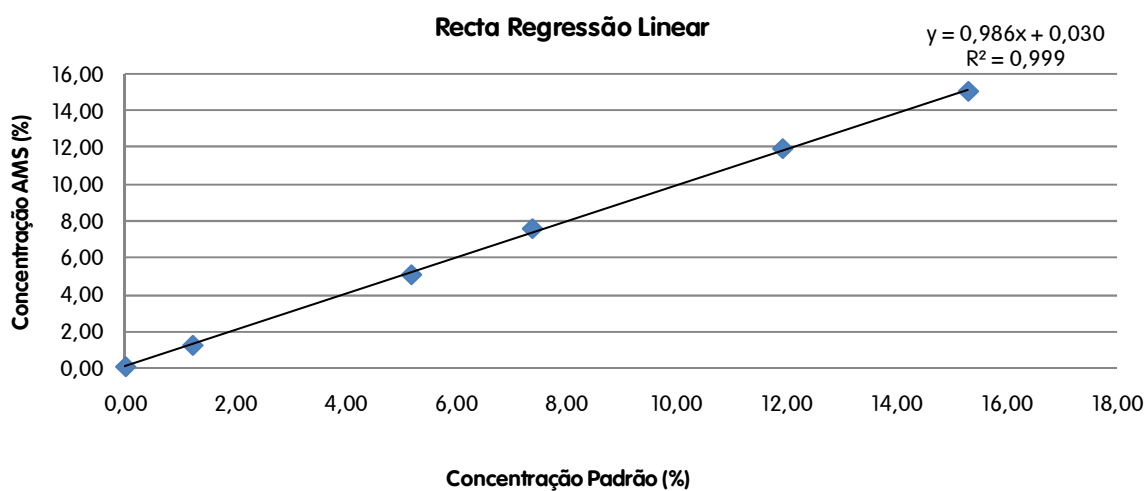
Tabela 5-6 – Dados teste linearidade

Data	22-04-2014
Gama Analisador	0-25% Vol
VLE	Não aplicável
Padrão de referência	15,3% (Certificado Praxair)

Tabela 5-7 – Resultados linearidade CO₂

% da Gama AMS	Valor Padrão (% vol)	Valor AMS (% vol)	Valor Médio AMS (% vol)	Resíduo (% vol)	Resíduo Dc, rel(%)	Critério Aceitação Dc, rel(%)
		0,02				
		0,02				
0	0,00	0,03	0,02	-0,01	0,0	5,0
		1,19				
		1,17				
8,0	1,22	1,20	1,19	-0,05	-0,2	5,0
		5,01				
		5,03				
34	5,19	5,03	5,02	-0,12	-0,5	5,0
		7,52				
		7,51				
51	7,38	7,56	7,53	0,22	0,9	5,0
		11,88				
		11,88				
78	11,93	11,88	11,88	0,08	0,3	5,0
		15,00				
		14,99				
100	15,30	14,99	14,99	-0,13	-0,5	5,0

Figura 5-3 – Reta regressão linear para o CO₂



O equipamento cumpre com o critério de aceitação definido pela EN 14181:2004.

b) Monóxido de Azoto

Os resultados obtidos no teste de linearidade estão evidenciados na tabela 5.8.

Tabela 5-8 - Dados teste linearidade

Data	22-04-2014
Gama Analisador	0-2000 ppm
VLE	Não aplicável
Padrão de referência	1508 ppm (Certificado Praxair)

Tabela 5-9 - Resultados linearidade NO

% da Gama AMS	Valor Padrão (ppm)	Valor AMS (ppm)	Valor Médio AMS (ppm)	Resíduo (ppm)	Resíduo Dc, rel(%)	Critério Aceitação Dc, rel(%)
		0,1				
		0,1				
0	0,0	0,1	0,1	-8,8	-0,4	5,0
		212,0				
		211,0				
13	200,4	212,0	211,7	7,5	0,4	5,0
		483,0				
		486,0				
32	482,5	488,0	485,7	6,6	0,3	5,0
		839,0				
		839,0				
57	852,6	839,0	839,0	-0,7	0,0	5,0
		1128,0				
		1127,0				
77	1157,5	1132,0	1129,0	-7,8	-0,4	5,0
		1480,0				
		1483,0				
100	1508,0	1482,0	1481,7	3,3	0,2	5,0

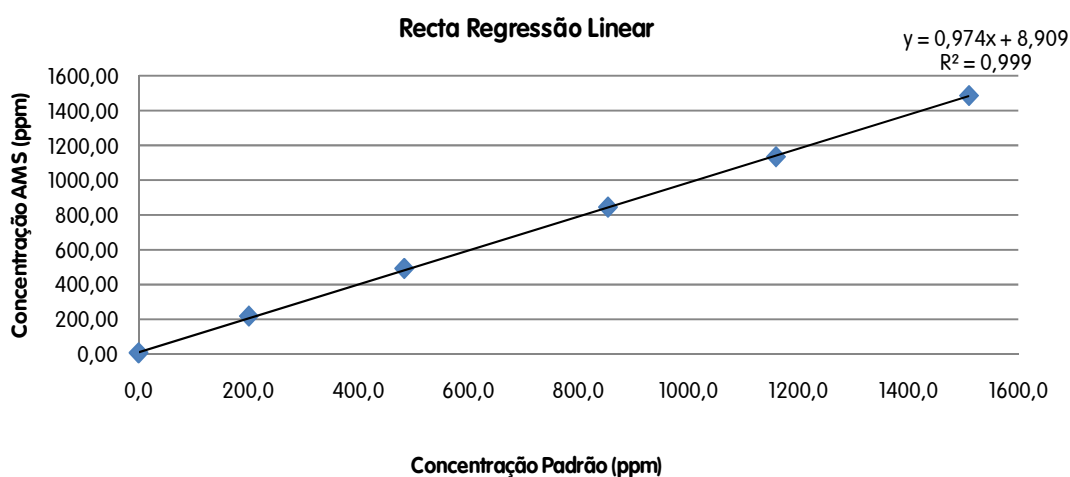


Figura 5-4 – Reta regressão linear para o NO

O equipamento cumpre com o critério de aceitação definido pela EN 14181:2004.

c) Monóxido de Carbono

Os resultados obtidos no teste de linearidade estão evidenciados na tabela 5.10.

Tabela 5-10 - Dados teste linearidade

Data	22-04-2014
Gama Analisador	0-2000 ppm
VLE	Não aplicável
Padrão de referência	1508 ppm (Certificado Praxair)

Tabela 5-11 - Resultados linearidade CO

% da Gama AMS	Valor Padrão (ppm)	Valor AMS (ppm)	Valor Médio AMS (ppm)	Resíduo (ppm)	Resíduo DC, rel(%)	Critério Aceitação DC, rel(%)
0	0,0	0,3	0,3	23,2	0,9	5,0
		0,3				
		0,3				
8	202,9	180,2	190,1	7,8	0,3	5,0
		180,0				
		180,0				
34	859,0	811,0	810,7	-35,0	-1,4	5,0
		810,0				
		811,0				
52	1297,0	1261,0	1262,3	-20,2	-1,0	5,0
		1262,0				
		1264,0				
78	1989,0	2016,0	2013,7	25,4	1,0	5,0
		2010,0				
		2015,0				
100	2537,0	2545,0	2515,7	4,7	0,2	5,0
		2548,0				
		2548,0				

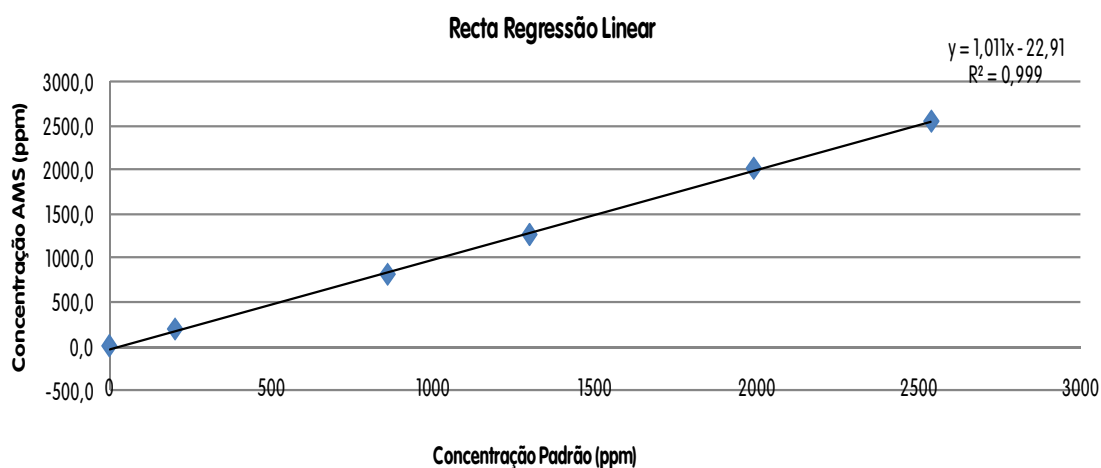


Figura 5-5 - Reta regressão linear para o CO

O equipamento cumpre com o critério de aceitação definido pela EN 14181:2004.

Zero & Span Drift (audit)

Como não existem procedimentos estabelecidos para QAL3 e o equipamento é muito recente, não foi possível avaliar o drift entre verificações intermédias.

Interferentes

As interferências foram avaliadas através da injeção no sistema de amostragem de padrões de compostos individuais e registando a resposta dos restantes parâmetros. Os padrões foram os mesmos utilizados na linearidade, portanto apenas foram verificados alternadamente interferências entre os 3 compostos em análise.

A Norma EN 14181:2004 não especifica os critérios de aceitação para a verificação de interferentes tendo sido utilizados critérios definidos na Norma EN 15267:3:2007.

De acordo com a norma EN 15267-3:2007 O desvio máximo deverá ser $\pm 4\%$ da gama de medição para NO e CO e 0,4% Vol para O₂ e CO₂, sendo considerado para o efeito de verificação o maior valor das somas das interferências positivas e negativas.

Nos ensaios realizados foram observadas interferências significativas.

Tempo de resposta

Foi introduzido gás zero na sonda de amostragem e após a estabilização das leituras do AMS foi introduzido gás padrão. O tempo de resposta é o tempo que o analisador demora a alcançar 90% do valor nominal do padrão introduzido, tal como foi definido anteriormente.

A Norma EN 14181:2004 não especifica os critérios de aceitação para a verificação do tempo de resposta tendo sido utilizados os critérios definidos na Norma EN 15267:3:2007. O tempo de resposta deverá ser inferior ao definido no QAL 1. Na falta deste considera-se que o tempo de resposta deverá ser inferior a 200 segundos.

Tabela 5-12 – Tempo de resposta do AMS

Composto	Linha de Amostragem	Tempo de Resposta (seg)	Critério de Aceitação (seg)
CO ₂	Principal	35	≤200
NO		45	≤200
CO		38	≤200

O equipamento cumpre com os critérios de aceitação estabelecidos.

5.2.2. Medições em paralelo – determinação da função de calibração

A Norma EN 14181:2004 estabelece os procedimentos para a determinação da função de calibração para cada parâmetro medido pelo AMS.

A Norma EN 14181:2004 define para o nível de garantia QAL2 que se devem efectuar pelo menos 5 medições paralelas em 3 dias distintos para cada parâmetro, o que resulta em 15 pares de medições que servem para o cálculo da **função de calibração**.

Cada par de medições deve corresponder a uma média de pelo menos 30 minutos de medição ou pelo menos 4 vezes a resposta do sistema automático de medição instalado na conduta (AMS). Foram registados os valores do AMS com um sistema independente de aquisição de dados, enquanto se procedia à realização das várias medições utilizando métodos de referência (SRM) de acordo com a tabela 5.12.

Tabela 5-13 – Métodos utilizados (SRM)

<i>Parâmetro</i>	<i>Método de detecção</i>	<i>Norma de referência</i>
CO	NDIR	EN 15058
CO ₂	NDIR	NP ISO 10396 / ISO 12039
NO	Quimiluminescência	EN 14792

Após a definição da função de calibração foi realizado o **teste de variabilidade**, de forma a verificar se são cumpridos os requisitos mínimos relativos às incertezas definidas em Legislação Nacional ou Directivas Europeias. As equações utilizadas para este teste são as referidas no capítulo anterior.

Como já referido, para verificar se a **variabilidade** dos valores medidos pelo AMS é aceitável, deverá cumprir a seguinte condição,

$$S_D < \sigma_0 K_v$$

Onde,

K_v = valores de teste baseados num X²Test, com um β - Value de 50%. σ_0 = Incerteza proveniente de requisitos legais.

Se não for cumprido o teste de variabilidade é necessário avaliar as causas que levaram ao não cumprimento, e posteriormente realizar novos ensaios QAL 2. A função de calibração deverá ser inserida posteriormente no sistema de aquisição de dados do operador, a gama de medição validada estará compreendida entre 0 e 110% do maior valor medido.

Relativamente aos VLE's e intervalos de confiança a utilizar, para o CO₂ como não existem valores na legislação foram definidos valores virtuais. Quanto ao CO e NO, apesar de existirem valores de VLE na legislação em vigor, optou-se por ter como base um parecer da APA que permitia a utilização de VLE's presentes na antiga portaria 286/93 durante 3 anos apartir da entrada em vigor da nova portaria (675/2009). As razões para tal escolha foram:

- O analisador está instalado num ambiente académico, e para este tipo de situações não existem obrigações de cumprimento de legislação relativamente a VLE's. Contudo para a conclusão destes ensaios é necessário utilizar alguma referência, mesmo que sejam valores virtuais.
- Combustível utilizado, pois o parecer refere-se a caroço de azeitona;
- Foram medidas concentrações elevadas de CO. Sendo assim, como os VLE's atuais são consideravelmente inferiores, caso fossem utilizados iriam afetar muito o cálculo do σ_0 . Deste modo também foi possível efetuar as correções para 17% de O₂.

Relativamente aos intervalos de confiança, a escolha foi baseada no DL 127/2013 e guia técnico M20.

Os VLE's (corrigidos para 17% de O₂) e os valores dos intervalos de confiança a 95% a utilizar são:

Tabela 5-14 – VLE e IC 95% para os parâmetros em estudo.

Parâmetro	VLE considerado	Incerteza Admissível para um Intervalo de Confiança de 95% relativamente ao VLE
Monóxido de Carbono	1000 (mg/Nm ³)	20% (Segundo o Technical Guidance Note M20).
Monóxido de Azoto	1500 (mg/Nm ³)	20% (DL 127/2013)
Dióxido de Carbono	25 (%vol)	10 % (Segundo o Technical Guidance Note M20)

As medições paralelas foram realizadas nos dias 23-04-2014 e 24-04-2014, tendo sido recolhidos 10 pares de medição. A EN 14181:2004 refere que os pares de medição devem ser de pelo menos 15, recolhidos em 3 dias distintos. Neste trabalho tal não foi possível devido a questões logísticas. Para cada parâmetro foram recolhidos 10 pares de medição, ao longo de 2 dias.

a) Dióxido de Carbono (CO₂)

Na tabela 5.14 são apresentados os resultados e cálculos, assim como a respectiva função de calibração obtida.

Tendo em conta que a diferença entre o maior e o menor valor medido pelo SRM durante as medições paralelas é inferior a 15% do VLE virtual estabelecido para a fonte em questão, foi utilizado o método b) de acordo com o estabelecido no ponto 6.4.2. da Norma EN 14181:2004.

Tabela 5-15 – Pares de medição CO₂ (base húmida)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS (xi) mA	SRM (yi) % vol
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	5,94	3,87
23-04-2014	13:20	14:05	6,61	4,55
23-04-2014	14:20	15:05	5,99	3,59
23-04-2014	15:50	16:35	6,45	4,17
24-04-2014	12:40	13:25	6,67	4,58
24-04-2014	13:40	14:25	7,56	5,94
24-04-2014	15:40	16:25	6,57	4,99
24-04-2014	16:40	17:25	7,43	5,64
24-04-2014	17:40	18:25	7,10	5,10
24-04-2014	18:50	19:35	5,82	3,29
Soma			70,16	45,72
Média			6,38	4,57
ZERO			4,02	0,00

Caso fosse utilizado o método a) para obtenção da função, esta seria da seguinte forma:

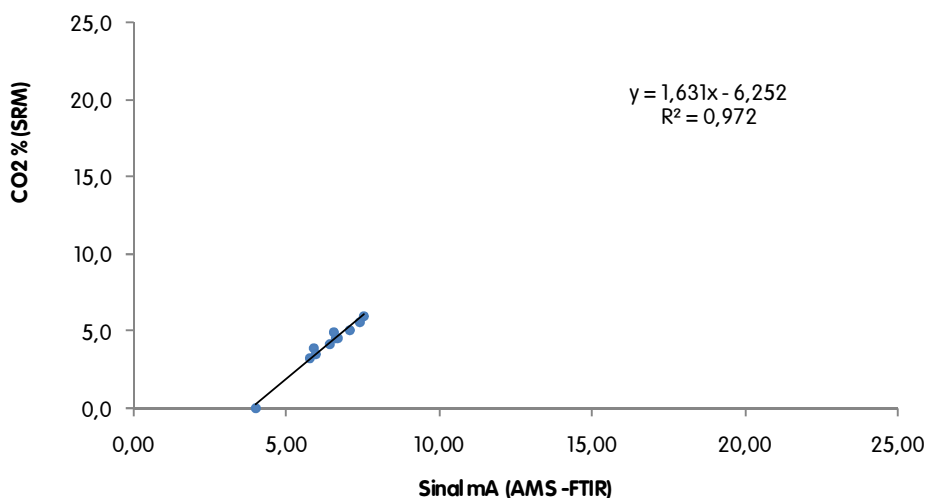


Figura 5-6 – Função caso fosse utilizado o método a) .

No entanto, como já explicado, utilizou-se o método b), onde foi considerada a média dos valores medidos pelo SRM. A função é criada com os valores em base húmida, pois é desta forma que o FTIR fornece os resultados de medição.

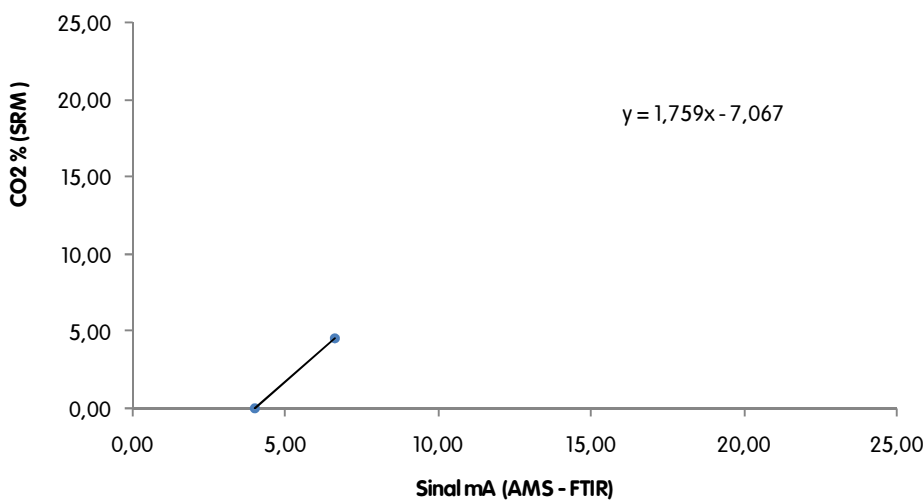


Figura 5-7 – Função de calibração utilizada – método b)

Aplicando a função de calibração obtida aos sinais lidos (mA) obtém-se o valor de Dióxido de Carbono nas condições do AMS (% vol) , posteriormente convertendo os valores para base seca. No caso do CO₂ o valor não é corrigido para oxigênio de referência, dado ser um parâmetro que não possui VLE real. Posteriormente foi realizado o teste de variabilidade, conforme descrito no capítulo 4 .

Tabela 5-16 – Valores do AMS após função de calibração (condições de referência, base seca)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS %vol	SRM % vol
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	3,53	4,03
23-04-2014	13:20	14:05	4,79	4,76
23-04-2014	14:20	15:05	3,63	3,74
23-04-2014	15:50	16:35	4,49	4,37
24-04-2014	12:40	13:25	4,91	4,80
24-04-2014	13:40	14:25	6,62	6,31
24-04-2014	15:40	16:25	4,72	5,24
24-04-2014	16:40	17:25	6,33	5,95
24-04-2014	17:40	18:25	5,72	5,38
24-04-2014	18:50	19:35	3,32	3,45

Teste de variabilidade:

Tabela 5-17 – Resultados variabilidade

Parâmetro	CO ₂
Número de Medições	10
SD (mg/Nm ³ .11%O ₂)	0,32
VLE (mg/Nm ³ .11%O ₂)	25,00
Intervalo de Confiança 95%	10%
$\sigma_0 = PE/1,96$ (mg/Nm ³ .11%O ₂)	1,3
Kv	0,9629
ACEITAÇÃO (SD < $\sigma_0 \cdot Kv$)	Conforme

Resumo:Tabela 5-18 – Resumo resultados CO₂

Função calibração	Unidade	Correção	Gama validada	Teste variabilidade	Observações
$y=1,759x-7,067$	%vol	NA	NA	Conforme	Aplicou-se o método b)

b) Monóxido de azoto (NO)

Na tabela 5.19 são apresentados os resultados e cálculos, assim como a respectiva função de calibração obtida.

Tendo em conta que a diferença entre o maior e o menor valor medido pelo SRM durante as medições paralelas é inferior a 15% do VLE estabelecido para a fonte em questão, tal como para o CO₂ foi utilizado o método b) de acordo com o estabelecido no ponto 6.4.2. da Norma EN 14181:2004.

Tabela 5-19 - Pares de medição NO (base húmida)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS (xi) mA	SRM (yi) mg/Nm ³
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	4,54	101,28
23-04-2014	13:20	14:05	4,59	126,69
23-04-2014	14:20	15:05	4,50	97,08
23-04-2014	15:50	16:35	4,55	99,59
24-04-2014	12:40	13:25	4,53	115,54
24-04-2014	13:40	14:25	4,61	148,26
24-04-2014	15:40	16:25	4,49	138,93
24-04-2014	16:40	17:25	4,60	159,88
24-04-2014	17:40	18:25	4,59	147,05
24-04-2014	18:50	19:35	4,36	84,13
Soma			49,36	1218,43
Média			4,49	110,77
ZERO			3,99	0,00

Caso fosse utilizado o método a) para obtenção da função, a título exemplificativo esta seria da seguinte forma:

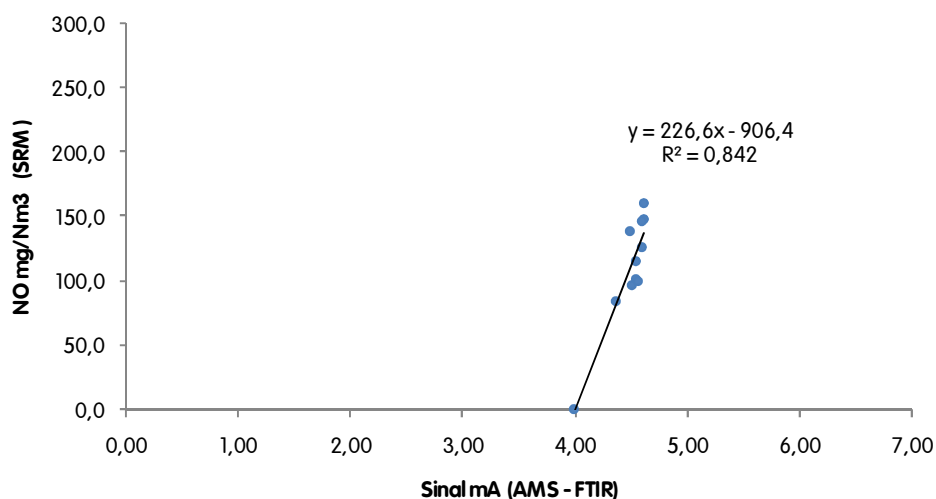


Figura 5-8 - Função caso fosse utilizado o método a)

No entanto, como já explicado, utilizou-se o método b), onde foi considerada a média dos valores medidos pelo SRM. A função é criada com os valores em base húmida, pois é desta forma que o FTIR fornece os resultados de medição.

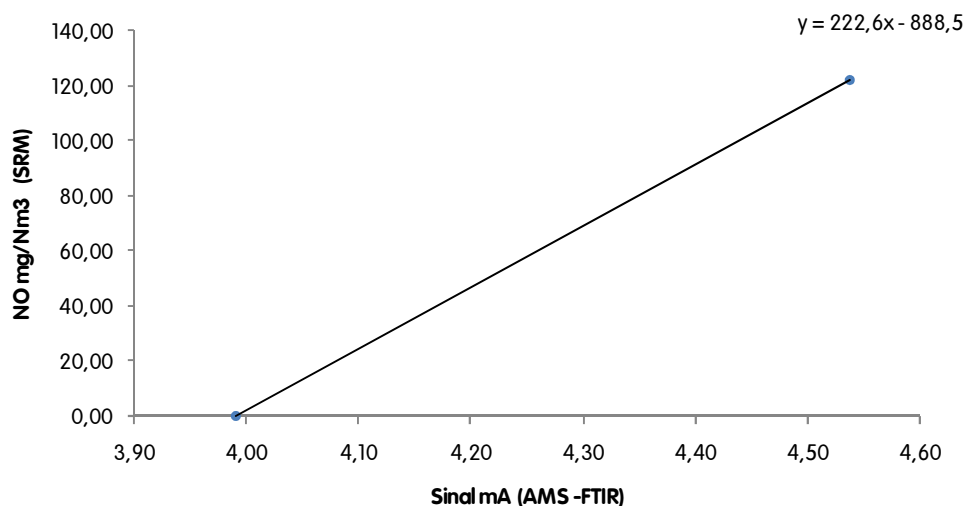


Figura 5-9 - Função de calibração utilizada – método b)

Aplicando a função de calibração obtida aos sinais lidos (mA) obtém-se o valor NO nas condições do AMS (mg/Nm^3), sendo convertidos em seguida para base seca e corrigidos para 17% de oxigênio. Posteriormente foi o realizado teste de variabilidade, conforme descrito no capítulo 4 .

Tabela 5-20 - Valores do AMS após função de calibração (condições de referência, base seca e corrigido para 17% de Oxigênio)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS mg/Nm^3 17% O ₂	SRM mg/Nm^3 17% O ₂
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	126,99	104,10
23-04-2014	13:20	14:05	117,04	110,18
23-04-2014	14:20	15:05	124,03	106,35
23-04-2014	15:50	16:35	118,16	94,52
24-04-2014	12:40	13:25	105,61	100,53
24-04-2014	13:40	14:25	91,02	98,49
24-04-2014	15:40	16:25	87,11	108,82
24-04-2014	16:40	17:25	96,82	113,07
24-04-2014	17:40	18:25	101,77	112,63
24-04-2014	18:50	19:35	97,53	98,60

Teste de variabilidade:

Tabela 5-21 – Resultados variabilidade

Parâmetro	NO
Número de Medições	10
SD ($\text{mg}/\text{Nm}^3 \cdot 17\% \text{O}_2$)	16
VLE ($\text{mg}/\text{Nm}^3 \cdot 17\% \text{O}_2$)	1500,00
Intervalo de Confiança 95%	20%
$\sigma_0 = PE/1,96$ ($\text{mg}/\text{Nm}^3 \cdot 17\% \text{O}_2$)	153
Kv	0,9629
ACEITAÇÃO ($SD < \sigma_0 \cdot Kv$)	Conforme

Resumo:

Tabela 5-22 - Resumo resultados NO

Função calibração	Unidade	Correção	Gama validada	Teste variabilidade	Observações
$y=226,6x-888,5$	mg/Nm ³	Oxigênio	0 – 124	Conforme	Aplicou-se o método b)

c) Monóxido de carbono (CO)

Na tabela 5.23 são apresentados os resultados e cálculos, assim como a respectiva função de calibração obtida.

Tendo em conta que a diferença entre o maior e o menor valor medido pelo SRM durante as medições paralelas é superior a 15% do VLE estabelecido para a fonte em questão, foi utilizado o método a) de acordo com o estabelecido no ponto 6.4.2. da Norma EN 14181:2004.

Tabela 5-23 - Pares de medição CO (base húmida)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS (xi) mA	SRM (yi) mg/Nm ³
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	7,16	2338,86
23-04-2014	13:20	14:05	6,27	1740,21
23-04-2014	14:20	15:05	7,00	2241,03
23-04-2014	15:50	16:35	6,70	2079,94
24-04-2014	12:40	13:25	6,33	1836,93
24-04-2014	13:40	14:25	5,55	1250,97
24-04-2014	15:40	16:25	5,71	1287,58
24-04-2014	16:40	17:25	5,08	954,47
24-04-2014	17:40	18:25	5,27	1091,49
24-04-2014	18:50	19:35	7,61	2712,77
Soma			66,68	17534,25
Média			6,06	1594,02
ZERO			3,99	0

Como já referido utilizou-se o método a) . A função foi criada com os valores em base húmida, tal como os casos anteriores.

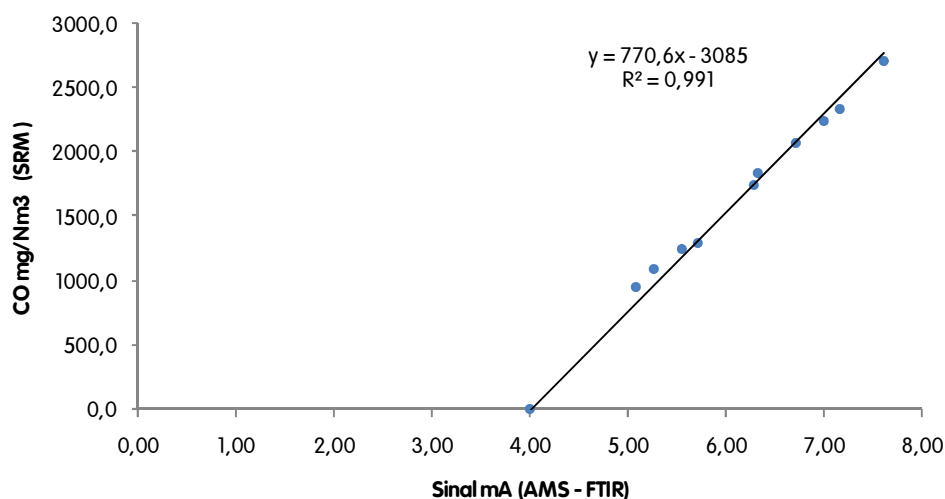


Figura 5-10 - Função de calibração utilizada – método a)

Aplicando a função de calibração obtida aos sinais lidos (mA) obtém-se o valor CO nas condições de referência (mg/Nm^3), sendo convertidos em seguida para base seca e corrigidos para 17% de oxigênio. Posteriormente foi realizado o teste de variabilidade, conforme descrito no capítulo 4 .

Tabela 5-24 - Valores do AMS após função de calibração (condições de referência, base seca e corrigido para 17% de Oxigênio)

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		AMS mg/Nm^3 17% O_2	SRM mg/Nm^3 17% O_2
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	2498,00	2404,00
23-04-2014	13:20	14:05	1521,03	1513,46
23-04-2014	14:20	15:05	2531,62	2455,03
23-04-2014	15:50	16:35	1975,64	1974,06
24-04-2014	12:40	13:25	1561,46	1598,31
24-04-2014	13:40	14:25	791,57	831,06
24-04-2014	15:40	16:25	1029,71	1008,53
24-04-2014	16:40	17:25	587,73	675,01
24-04-2014	17:40	18:25	748,39	835,98
24-04-2014	18:50	19:35	3256,55	3179,21

Teste de variabilidade:

Tabela 5-25 – Resultados variabilidade

Parâmetro	NO
Número de Medições	10
SD (mg/Nm^3 .17% O_2)	66
VLE (mg/Nm^3 .17% O_2)	1000,00
Intervalo de Confiança 95%	20%
$\sigma_0 = \text{PE}/1,96$ (mg/Nm^3 .17% O_2)	102
Kv	0,9629
ACEITAÇÃO ($\text{SD} < \sigma_0 \cdot \text{Kv}$)	Conforme

Resumo:

Tabela 5-26 - Resumo resultados CO

Função calibração	Unidade	Correção	Gama validada	Teste variabilidade	Observações
$y=770,6x-3085$	mg/Nm ³	Oxigênio	0 – 3497	Conforme	Aplicou-se o método a)

5.2.3. Discussão dos resultados

Os testes funcionais foram realizados de acordo com os requisitos da Norma EN 14181 . Nestes testes o analisador em contínuo testado cumpriu todos os critérios de aceitação da Norma EN 14181 definidos para os testes funcionais, nos casos em que a EN 14181 não apresenta critérios de aceitação, foram utilizados critérios definidos na Norma EN 15267-3:2007, os quais também foram cumpridos pelo analisador em apreciação. O analisador encontra-se corretamente instalado e climatizado. Relativamente a linearidade, toda a gama testada cumpre os critérios de aceitação. Apenas na verificação “zero e span”, o valor de span para o CO₂ esteve no limite do critério de aceitação.

A obtenção das funções de calibração foram obtidas através da realização de medições paralelas. Posteriormente foi realizado o teste de variabilidade para cada parâmetro de maneira a verificar a qualidade das funções obtidas, ou seja, se são cumpridos os requisitos relativamente aos intervalos de confiança definidos. Para que fosse possível realizar o teste de variabilidade e validar a função encontrada, foi necessário atribuir VLE's que apenas serviram como referência, dado a instalação onde o analisador se encontra não ser abrangida pela legislação em vigor por se tratar de uma instalação de ensino/investigação. Neste sentido, o parâmetro mais crítico e que esteve mais perto de não poder ser validado foi o CO, tal facto pode ser explicado devido as altas concentrações presentes no efluente gasoso, fazendo com que a diferença em valores absolutos entre os valores do analisador em contínuo e do SRM fossem maiores, influenciando o cálculo do S_D, embora a diferença entre os dois analisadores (FTIR vs HORIBA), sejam aceitáveis a nível percentual. Por este motivo, optou-se por utilizar um valor de VLE para o CO mais elevado, aumentando desta forma o valor da incerteza proveniente de requisitos legais, contudo esta é uma situação que em contexto real não seria possível acontecer devido às seguintes razões:

- Nenhuma instalação industrial poderia trabalhar continuamente com concentrações tão elevadas, ou seja, no geral devido aos VLE's mais restritivos e aos sistemas de tratamento existentes, o CO dificilmente atingiria tais valores.
- Em contexto real não é possível atribuir VLE's e intervalos de confiança que não estejam na legislação em vigor. Excepcionam-se desta análise o O₂ e CO₂, dado não existir VLE's para estes parâmetros.

É importante referir, que apesar da Norma EN 14181 não envolver as incertezas do SRM utilizado, assume-se que o laboratório deverá garantir que as incertezas estejam abaixo dos valores exigidos pela norma de referência em causa. Para além disto, é conveniente que o valor da incerteza seja inferior ao intervalo de confiança presente na legislação em vigor para cada parâmetro.

Na realização deste caso de estudo, devido a questões logísticas, disponibilidade de tempo e materiais utilizados, conscientemente foram cometidos alguns desvios a norma, nomeadamente:

- Linearidade: As percentagens consideradas não tiveram em conta o requisito “2 vezes o VLE diário” ou a gama do analisador caso não cubra o requisito anterior.

Devido a disponibilidade dos padrões certificados utilizados, as percentagens da gama foram feitas de acordo com as concentrações deste padrões.

- Número de pares de medição – medições paralelas: Nos ensaios do nível QAL 2, devem ser efetuadas pelo menos 15 medições paralelas em 3 dias. Neste estudo foram realizadas 10 medições em 2 dias, desta forma não cumprindo este requisito.
- Humidade: Não foram realizadas medições de humidade em número suficiente. Sendo assim, como o analisador alvo do estudo mostra as concentrações em base húmida, foram utilizados os valores de humidade dados por este analisador para converter os dados do HORIBA (SRM) para base húmida, dado o Horiba medir em base seca, possibilitando a criação das funções na mesma base. Da mesma forma, os mesmos valores de humidade foram utilizados para exprimir em base seca as concentrações obtidas após a definição da função de calibração.

Foram realizadas duas medições de humidade independentes em que os valores obtidos estavam próximos ao do FTIR, contudo estas medições não foram consideradas neste trabalho. Em uma situação real, a humidade deveria ser medida para cada intervalo de medição.

- Oxigénio: Como o FTIR em análise não mede as concentrações de oxigénio, para todas as correções foram considerados os valores medidos pelo HORIBA (SRM).

Finalizando, caso fosse uma situação real de aplicação e cumprimento da legislação, as funções obtidas deveriam ser introduzidas no sistema de aquisição de dados.

5.3. Carta de controlo – QAL 3 (span)

O FTIR analisado neste caso de estudo não possui nenhum procedimento estabelecido para o acompanhamento contínuo de qualidade dos dados obtidos. Sendo assim, como exemplo, é proposta uma carta de controlo Shewart para os valores de span do CO. O cálculo do s_{ams} não foi efetuado de acordo com a equação presente na secção 4.3, mas sim considerando o valor da incerteza de medição presente no Certificado de Conformidade do analisador, realizado pelo fabricante, o qual esta de acordo com o nível QAL 1 da EN 14181. Este valor é de 2,84 mg/m³, o que corresponde a 2,27 ppm.

Os limites de alerta e correção(ou ação) foram definidos de acordo com as equações 21 e 23.

Como se trata de um exemplo apenas para um gás (CO) e como foi usado um valor de s_{ams} obtido diretamente do certificado do fabricante, a folha de cálculo esta preparada para alterações, de maneira a adaptar-se aos gases utilizados pelo DAO e a poder alterar as incertezas associadas ao analisador. Poderá também ser utilizada para controlo do zero, bastando definir os parâmetros adequados.

Na figura 5.11 está presente o aspecto do gráfico (sem valores de drifts) desta carta de controlo e no anexo 9 encontra-se a carta de controlo completa.

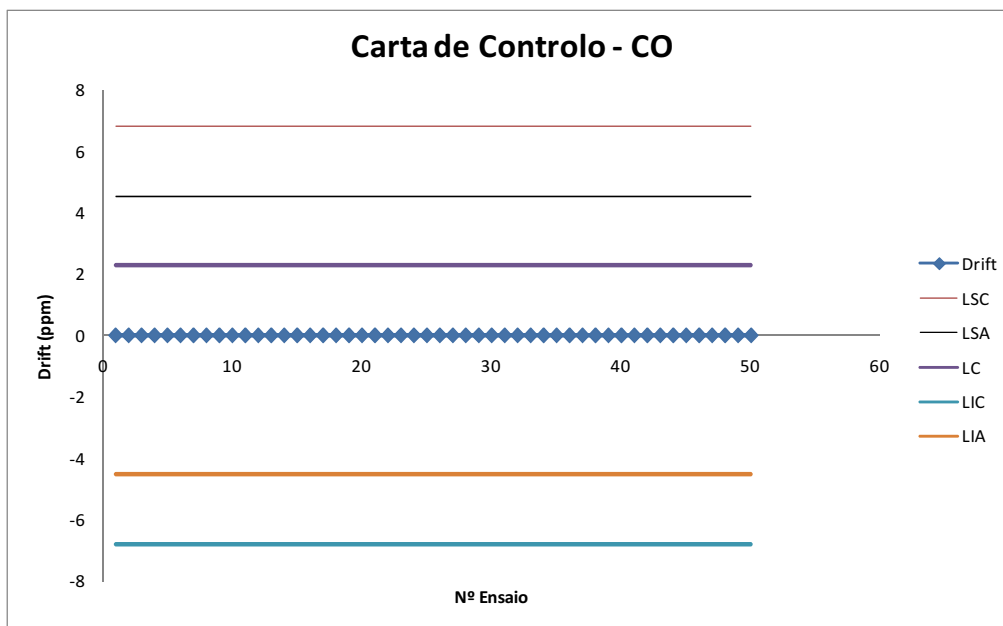


Figura 5.11– Gráfico carta de controlo - span CO

6. Conclusões gerais

A monitorização das emissões gasosas é de facto uma das questões mais relevantes para o correto controlo das emissões provenientes de fontes fixas, assim como para verificar o contributo destas fontes na qualidade do ar, pois como já referido neste trabalho, apenas podemos gerir e controlar o que conhecemos.

Neste trabalho foram abordados 2 tipos de monitorização – pontual e contínua. Apesar de não se poder dizer que um tipo de monitorização é necessariamente melhor do que outro (dado a existência de diversos fatores de decisão como os custos e disponibilidade tecnológica), a monitorização em contínuo permite saber com maior detalhe o comportamento de uma determinada fonte, o que pode ser muito útil para o controlo dos processos e, por outro lado, permite verificar o cumprimento da legislação de maneira mais realista, dado existir menor espaço para possíveis manipulações nos processos de maneira a cumprir os VLE's apenas no momento das medições, assim como fornece mais informações para a entidades responsáveis pela fiscalização.

Para verificar o panorama atual da monitorização em Portugal foram realizados levantamentos que permitiram chegar as seguinte conclusões:

- A região Norte é a que possui mais instalações sujeitas a monitorização, contudo não foi possível comparar com a região de Lisboa e Vale do Tejo dado a falta de dados para esta região. Apenas é possível afirmar que na região de Lisboa e Vale do Tejo existe um grande número de empresas instaladas.

- A percentagem de instalações a realizar monitorização contínua é muito baixa quando comparada ao número total de instalações. Isto deve-se as características das indústrias existentes em Portugal, onde poucas estão abrangidas pela maior especificidade da legislação em vigor no que respeita as exigências da monitorização em contínuo.
- Os setores com um maior número de fontes (chaminés) com equipamentos de monitorização em contínuo instalados são, por ordem decrescente: Indústria cimenteira, refinarias, cogeração, pasta de papel, centrais termoelétricas e indústria cerâmica.
- Das instalações que responderam ao pedido de informações para este trabalho, verificou-se que é também a indústria cimenteira a que mais possui equipamentos instalados. Através das respostas, verificou-se também que as tecnologias mais utilizadas na medição em contínuo são FTIR e NDIR para gases, opacímetros para partículas e FID para compostos orgânicos.
- De 2009 à 2014 verificou-se uma redução de aproximadamente 10% no número de instalações sujeitas a monitorização em contínuo . Isto pode ser explicado tendo em conta o encerramento total ou parcial de algumas instalações, ou então devido a possíveis pedidos de dispensa previstas na legislação em vigor e alterações para processos menos poluentes.
- Relativamente aos laboratórios que prestam serviços de monitorização pontual, verificou-se um elevado número de utilização de métodos internos. Tal facto pode ser explicado pela possibilidade dos laboratórios apresentarem alguns desvios às normas que utilizam como base, desvios estes que obrigam a uma validação do método.

Ainda em relação à monitorização em contínuo, tendo em conta as pesquisas efetuadas e o contato com as empresas e entidades competentes, é razoável afirmar que a frase escrita por James A. Jahnke em 1993, *"Environmental Regulations have been the driving factor in CEM development and application"*, continua a ser válida nos dias atuais.

Ao longo deste trabalho, em diversos momentos foi referida a importância da qualidade dos dados resultantes da monitorização de emissões gasosas, e neste tema é reconhecido que a calibração é uma das melhores e mais completa maneira de garantir a qualidade das medições. Neste âmbito e em relação aos sistemas de monitorização automáticos (em contínuo), surgiu a norma EN 14181, definindo metodologias e estratégias para a calibração destes sistemas, visando as grandes instalações de combustão e unidades de incineração. Após a análise da informação obtida sobre esta norma, é possível efetuar os seguintes comentários:

- A EN 14181 aumentou de um modo geral a confiança na precisão do resultados obtidos na monitorização em contínuo e criou uma útil base de trabalho para os operadores melhorarem a monitorização das emissões de suas fontes.
- Distingue-se de outros métodos de calibração (laboratoriais), pois a validação da função de calibração está dependente de intervalos de confiança e dos VLE's correspondentes a cada caso, ou seja, existe uma componente interligada com a legislação em vigor ou o que foi estipulado na Licença Ambiental para determinada instalação.

- O intervalo validado na calibração é de mais 10% do mais alto valor obtido, contudo, esta validação poderá ser demasiado restritiva e não refletir o grau de variação dos processos existentes em grandes instalações de combustão.
- A utilização de cartas de controlo (QAL 3) é, de facto, útil. Contudo a norma não é suficientemente clara neste ponto e poderá originar diferentes interpretações. Esta falta de informação é ainda mais óbvia relativamente aos equipamentos que possuem o controlo e ajustes automáticos. Relativamente ao QAL 3, também foi notória a falta de procedimentos para este nível de qualidade por parte das instalações em Portugal.
- A EN 14181 não contempla as incertezas do SRM utilizado, ou seja, a função de calibração é calculada sem considerar as incertezas associadas ao SRM.

Quanto as instalações que não estão sujeitas a realizar calibrações segundo a EN 14181, tendo em conta o facto de que elas também precisam apresentar evidências de controlo metrológico quando questionadas, nota-se alguma falta de normalização neste procedimento, ou seja, as instalações poderão utilizar diferentes métodos, desde que corretos e que sejam utilizados gases padrão rastreáveis e padrões de referência, efetuando a calibração do zero e do valor nominal do gás de calibração.

Relativamente ao caso de estudo, os resultados foram satisfatórios e cumpriram os principais objetivos (o que era expectável, dado a idade e condições do equipamento) . Outro ponto positivo foi o aprendizado adquirido através da possibilidade de percorrer todos os pontos da norma em um equipamento complexo e com uma estrutura de apoio profissional. Quanto ao analisador testado, como trabalho futuro, sugere-se a utilização de cartas de controlo (nível QAL 3), para garantir que o sistema encontra-se devidamente controlado durante o seu normal funcionamento. Em relação as cartas de controlo, também sugere-se a sua adaptação e melhoria aos longos do tempo sempre que necessário.

Por fim, o estágio realizado foi uma experiência enriquecedora na medida em que, para além do trabalho realizado para responder aos objetivos iniciais, proporcionou a participação e prática ativa nas diferentes atividades da empresa. Durante o período do estágio foi possível a aplicação prática e consolidação de muitos conteúdos abordados nas unidades curriculares, passando pela integração em equipas técnicas (trabalho de campo e laboratorial) assim como a produção de relatórios técnicos, contando sempre com o acompanhamento e ensinamentos de um grupo de pessoas ética e profissionalmente relevantes.

7. Referências

- Agência Portuguesa do Ambiente, 2013. Portuguese National Inventory Report On Green House Gases, 1990-2011. Amadora.
- Agência Portuguesa do Ambiente, 2008. Diretrizes- Regimes de monitorizacão. Amadora.
- Agência Portuguesa do Ambiente, 2011. Emissão de Poluentes Atmosféricos por concelho 2009. Amadora.
- Agência Portuguesa do Ambiente, 2014. Portuguese Information Inventory Report. Amadora
- Ahmed, E., 2013. Quality Assurance System of Air Pollution Monitoring Network. International Journal of Environmental Monitoring and Analysis.
- Alley, F.C., Cooper, D., 2002. Air Pollution control systems: a design approach. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc
- Augusto,C., Monteiro,T., Rodrigues,J., 2011. METROLOGIA QUÍMICA - A rastreabilidade metrológica das medições químicas.
- Azevedo, F.M. Política e Legislação da Gestão da Qualidade do Ar Instrumentos , Ferramentas e Quadro Legal Enquadramento de Portugal no Contexto Europeu e Internacional . Universidade Lusófona do Porto.
- Baukal, C. , 2004. Industrial Combustion Pollution and Control. New York, Marcel Dekker.
- Borrego, C., Miranda, A., 2010. Poluição Atmosférica. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Braga, B. , Hespanhol, I., Conejo, J., Mierzwa, M., Nucci, N., Juliano, N., Eiger, S. , 2005. Introdução a Engenharia Ambiental. Prentice Hall Brasil.
- Curtis, D., 2009. Improving quality in Air Emission Monitoring .
- Daly, A. ,Zannetti, P. 2007. An Introduction to Air Pollution –Definitions, Classifications, and History. The Arab School for Science and Technology (ASSTI) and The EnviroComp Institute.
- Environmental Agency (UK), 2011. Manual stack emission monitoring Performance standard for organisations .Disponível em:
https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301417/manual_stack_emission_monitoring_-_performance_standard_for_organisations.pdf

- Environmental Agency (UK), 2012. Personnel Competency Standard for Manual Stack-Emission Monitoring. Disponível em:
https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301559/personnel_competency_standard_for_manual_stack_emission_monitoring.pdf
- Environmental Protection Agency – US , 1994. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems: Volume III – Stationary Sources – Specific Methods.
- European Comission, 2009. National Air Quality Reference Laboratories and the European Network – AQUILA : Roles and Requirements for Measurement Traceability , Accreditation , Quality Assurance / Quality Control , and Measurement Comparisons , at National and European Levels.
- European co-operation for Accreditation, 2003. EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing.
- Fenger, J., Hertel, O., Palmgres, F., 1998. Urban Air Pollution. European Aspects. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- Godish, J. , 2004. Air Quality. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers.
- Gonçalves, L., 2008. Impacto da Combustão Doméstica na Qualidade do Ar. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Government of Western Australia , 2006. Continuous Emission Monitoring System (CEMS) Code for stationary sources air emissions. Department of Enviroment and Conservation.
- Health Effects Institute – HEI, 2012. Outdoor Air Pollution Among Top Global Health Risks in 2010.
- Hewitt, G. , Shires, G., Bott, T., 1994. Process Heat Transfer. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC.
- Howarth,P., Redgrave,F., 2008. Metrology – in short 3rd edition. EURAMET Project
- ILAC, 2010. ILAC Policy for Participation in Proficiency Testing Activities.
- Instituto português de qualidade, 2003. Política de Acreditação – Participação em Ensaios de Aptidão e outros exercícios de comparação interlaboratorial.
- Jahnke, A., 1993. Continuous emission monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.
- JCGM, 2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM.
- Joint Research Centre (JRC), 2013. JRC Reference Report on Monitoring of emissions from IED-installations. European Comission

- Júnior, L., 1999. Confiabilidade Metrológica no Contexto da Garantia de Qualidade Industrial: Diagnóstico e Sistematização de Procedimentos. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Kordechi , R., Hummel, H. Air Quality Control – New Standards and evaluation regulation for continuous emission monitoring.
- Lisboa , H., Kawano M., 2007. Monitoramento de poluentes atmosféricos. Controle da poluição atmosférica. Ed. Montreal.
- Lopes, F., 2011. Legal Compliance of atmospheric emissions in industrial sources. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Martins, E., 2012. Impacto da crise económica nas emissões atmosféricas industriais. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro.
- MILTON, J., WILLIAMS, J., BENNETT, J., 2007 – “Modernizing the SI: towards an improved, accessible and enduring system” . Metrologia 44.
- Mohiuddin, M., Understanding the Requirements for Stack Emission Monitoring, ChE Thoughts 2 (2), 21-24, 2011
- Mole, N., Palmgren, F., Zhang H., 2002. Pollutant Measurements. Encyclopedia of Environmetrics.
- Monteiro, M. , 2013. Descrição Espacial do Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro.
- Ploclira, 2007. Poluição atmosférica e camada de ozono. Universidade de Évora.
- Ré, S., 2009. Poluição Atmosférica e Saúde – O contributo da Farmacologia. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro.
- Rodrigues, N., 2009. Metrologia Aplicada ao Desenvolvimento de Sistemas de Medição. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro
- Santos, F., 2006. Análise das emissões de poluentes atmosféricos de fontes fixas industriais em Portugal continental. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro
- Stern, A., Boubal, R., Turnes, D., Fox, D., 1984. Fundamentals of Air Pollution – Second Edition. Orlando, Academic Press.
- Uotila, T., 2012. CO₂ Emission Monitoring and Measurement Quality Control. Tampere University of Technology.

- VIM (2008) – “Vocabulário Internacional de Metrologia, Conceitos Básicos, Conceitos Gerais, Termos Associados” Guia ISO/IEC 99, Versão Portuguesa, 3ª edição, IPQ.
- WHO, 2006. Air Quality Guidelines for Europe. Global Update 2005. Geneva, WHO Press.
- Wiersma, G. , 2004. Environmental Monitoring. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC.

Guias técnicos

- Environmental Agency (UK), 2013. Technical Guidance Note (Monitoring) M2. Disponível em https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301145/TGN_M2_Monitoring_of_Stack_Emissions_to_Air.pdf
- Environmental Protection Agency (Ireland). Environment Protection Agency Office of Environmental Enforcement (OEE) Air Emissions Monitoring Guidance Note # 2 (AG2). Disponível em: <http://www.epa.ie/pubs/advice/air/emissions/aemguidancenoteag2.html#.U7hPLzldblU>
- IPAC, 2007. Guia para quantificação de incertezas em ensaios químicos.
- IPAC, 2010. GUIA PARA A APLICAÇÃO DA NP EN ISO / IEC 17025.
- IPAC, 2012. Procedimento para Acreditação de Laboratórios (DR005).
- NI Agency, 2012. InfoMil Manual Measurement of Air Emissions. Prinses Beatrixlaan, The Hague
- Technical Guidance Note M20- Quality assurance of continuous emission monitoring systems- application of BS EN 14181 and BS EN 13284-2. Disponível em: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/301218/TGN_M20_-_Quality_assurance_of_continuous_emission_monitoring_systems.pdf

Normas

- EN 13211:2001 - Air quality. Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury
- EN 13284-1 - Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Manual gravimetric method
- EN 13526:2002 - Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes. Continuous flame ionisation detector method

- EN 13649:2001 - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Activated carbon and solvent desorption method
- EN 14181:2004 – Stationary Source Emissions- Quality assurance of automated measuring.
- EN 14385:2004 - Stationary source emissions - Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V
- EN 14789:2005- Stationary Source Emissions- Determination of volume concentration of oxygen- Reference Method- Paramagnetism.
- EN 14790:2005 - Stationary source emissions - Determination of the water vapour in ducts
- EN 14791:2005 - Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method
- EN 14792:2005- Stationary Source Emissions- Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x)-Reference Method. Chemiluminescence.
- EN 15058:2006 - Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO). Reference method: non-dispersive infrared spectrometry
- EN 15058:2006- Stationary Source Emissions- Determination of mass concentration of carbon monoxide- Reference Method- NDIR.
- EN 15267-3- Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources.
- EN 1911:2010 - Stationary source emissions - Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method
- EN 1948-1:2006 - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs
- ISO 12039:2001 Stationary source emissions —Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen — Performance characteristics and calibration of automated measuring systems.
- ISO 15713:2006 - Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content

- ISO 16911-1:2013 - Stationary source emissions -- Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts -- Part 1: Manual reference method
- NP 2167:2007 - Emissões de fontes fixas. Secção de amostragem e plataforma para chaminés ou condutas.
- NP ISO 10155:2000 - Emissões de fontes fixas. Monitorização automática da concentração mássica de partículas. Características de funcionamento, métodos de ensaio e especificações.
- NP ISO 10396 - Emissões de fontes fixas. Amostragem para a determinação da concentração de gases por métodos automáticos.

Webgrafia

- <http://www.studymode.com/essays/Industrial-Sources-Of-Air-Pollution-In-1638708.html>
- <http://www.eea.europa.eu/pt/themes/air/intro>
- <http://www.epa.gov/air/basic.html>
- <http://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e4-11-02-01.pdf>
- <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/>
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/pollsour.html>
- <http://www.eea.europa.eu/pt/themes/air/intro>
- http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/contents.html
- http://www.who.int/topics/air_pollution/en/

Documentos legislativos

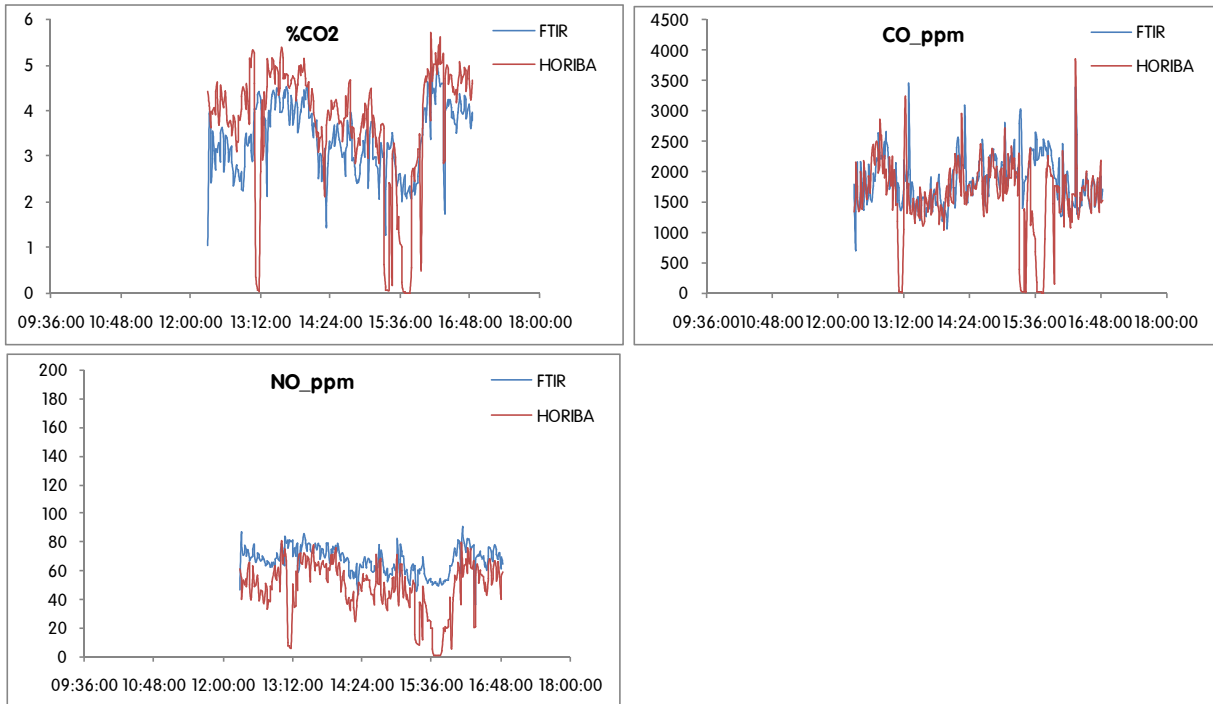
- Diretiva 2010/75/EC - Relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição) (reformulação). Disponível em: http://www.apambiente.pt/_zdata/Instrumentos/Licenciamento%20Ambiental/DIRETIVA%202010_75_UE.pdf
- Directiva 2001/80/CE - relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:309:0001:0021:PT:PDF>
- Directiva 2000/76/CE – Relativa a incineração de resíduos. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:332:0091:0111:pt:PDF>
- Decreto-Lei 78/2004 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/dip/2004/04/080A00/21362149.pdf>
- Decreto-Lei 127/2013 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/2013/08/16700/0532405389.pdf>
- Portaria 263/2005 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/2005/03/054B00/24092411.pdf>

- Portaria 80/2006 – Disponível em: <http://www.dre.pt/pdfs/2006/01/016B00/05130515.pdf>
- Portaria 675/2009 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/2009/06/11900/0410804111.pdf>
- Portaria 677/2009 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/2009/06/11900/0411204116.pdf>
- Portaria 286/1993 – Disponível em: <http://dre.pt/pdfs/1993/03/060B00/11691177.pdf>
- Portaria 286/1993 – Disponível em <http://dre.pt/pdfs/1993/03/060B00/11691177.pdf>

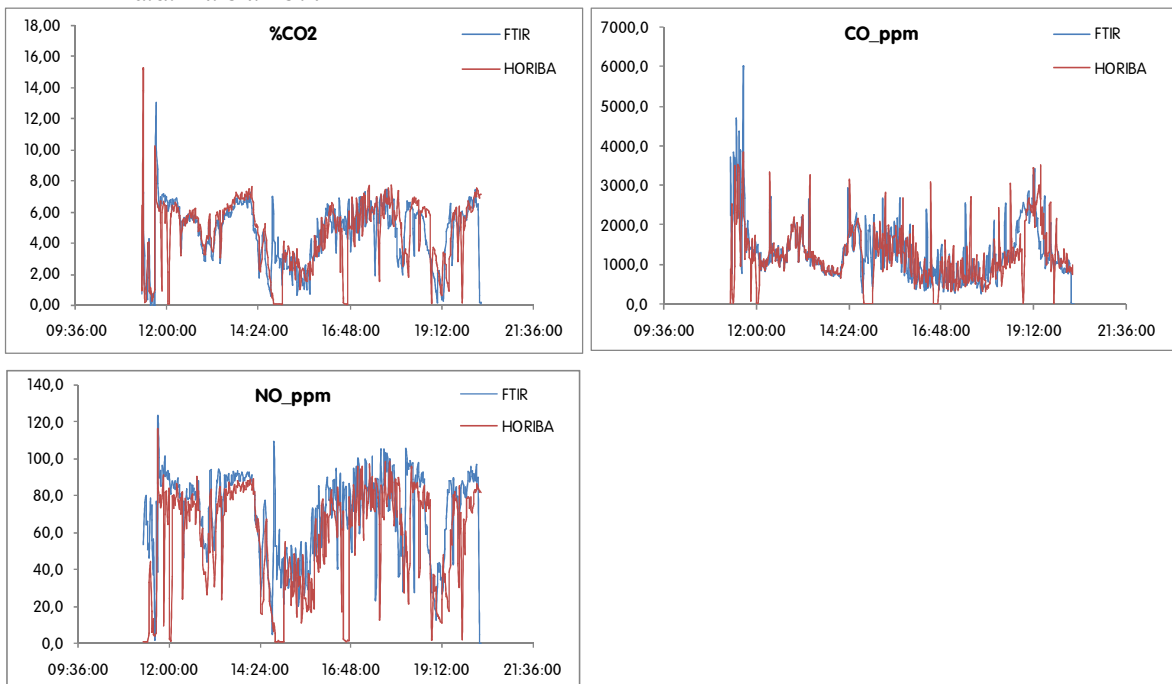
Anexo 1 - Medições paralelas FTIR vs Horiba

Obs: Concentrações em base húmida . Picos muito elevados no Horiba e idas a zero correspondem a verificações span e retirada da sonda para limpeza. Estão presentes nos gráficos todo o período de medição e não apenas os pares escolhidos.

1º dia : 23/04/2014



2º dia: 24/04/2014



Anexo 2 – Cálculos auxiliares

a) Conversão de ppm's para mg/Nm³

Equação gases perfeitos

$$PV = nRT$$

onde,

$$n = \frac{m}{M}$$

$$R = 8,3145(J.mol^{-1}K^{-1}) \quad \text{constante universal dos gases perfeitos}$$

T = temperatura (K)

M = Massa molecular do composto gasoso (g/mol)

P = Pressão (kPa)

Condições normais de pressão e temperatura: condições referidas à temperatura de 273,15 K e à pressão de 101,3 kPa (artigo 4º DL 78/2004);

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

$$\Leftrightarrow \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m}{V} = \frac{M}{\left(\frac{RT}{P}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m}{V} = \frac{M}{\left(\frac{8,3145 \times 273,15}{101,325}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m(g)}{V(l)} = \frac{M}{22,4}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m(mg)}{V(m^3)} = \frac{M}{22,4} \times \frac{1}{1000000}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m(mg)}{V(m^3)} = \frac{M}{22,4} \times 1 ppm$$

b) Correção para oxigênio de referência Concentração em base seca

$$Conc.X_{BaseSeca} = Conc.X_{BaseHúmida} \times \left(\frac{100 - (\% H_2O)}{100} \right)$$

c) Correção para oxigênio de referência

$$Conc(mg / Nm^3 . O_2 ref) = \frac{21 - O_{2REF}}{21 - O_{2MEDIDO}} \times Conc(mg / Nm^3 . sec o)$$

(Obs: Não foram feitas correções para a pressão, dado a pressão ter sido considerada a mesma para os dois equipamentos.)

Anexo 3 – Cálculos auxiliares para teste de variabilidade

Tabela 1 – CO₂

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		Di=SRM- AMS	(Di-Dm) ²
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	0,50	0,26
23-04-2014	13:20	14:05	-0,03	0,00
23-04-2014	14:20	15:05	0,11	0,01
23-04-2014	15:50	16:35	-0,12	0,01
24-04-2014	12:40	13:25	-0,10	0,01
24-04-2014	13:40	14:25	-0,31	0,10
24-04-2014	15:40	16:25	0,53	0,28
24-04-2014	16:40	17:25	-0,38	0,14
24-04-2014	17:40	18:25	-0,33	0,11
24-04-2014	18:50	19:35	0,13	0,02
Soma	-	-	-0,01	0,94
Média	-	-	0,00	0,09

Tabela 2 – NO

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		Di=SRM- AMS	(Di-Dm) ²
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	-22,9	441,47
23-04-2014	13:20	14:05	-6,9	24,81
23-04-2014	14:20	15:05	-17,7	249,95
23-04-2014	15:50	16:35	-23,6	473,55
24-04-2014	12:40	13:25	-5,1	10,22
24-04-2014	13:40	14:25	7,5	87,45
24-04-2014	15:40	16:25	21,7	556,70
24-04-2014	16:40	17:25	16,2	328,50
24-04-2014	17:40	18:25	10,9	162,30
24-04-2014	18:50	19:35	1,1	8,70
Soma	-	-	-18,78	2343,65
Média	-	-	-1,88	234,37

Tabela 3 - CO

Dia Amostragem	Intervalo de Medição (Pares)		Di=SRM-AMS	(Di-Dm) ²
	Início	Fim		
23-04-2014	12:20	13:05	-94,01	8335,46
23-04-2014	13:20	14:05	-7,57	23,64
23-04-2014	14:20	15:05	-76,59	5459,20
23-04-2014	15:50	16:35	-1,58	1,28
24-04-2014	12:40	13:25	36,85	1564,57
24-04-2014	13:40	14:25	39,48	1780,07
24-04-2014	15:40	16:25	-21,18	341,28
24-04-2014	16:40	17:25	87,28	8097,66
24-04-2014	17:40	18:25	87,59	8152,68
24-04-2014	18:50	19:35	-77,34	5570,07
Soma	-	-	-27,07	39325,92
Média	-	-	-2,71	3932,59

Anexo 4 – Valores de k_v utilizados no caso de estudo

Número medições paralelas	k_v
5	0,9161
6	0,9329
7	0,9441
8	0,9521
9	0,9581
10	0,9629
11	0,9665
12	0,9695
13	0,9721
14	0,9742
15	0,9761
16	0,9777
17	0,9791
18	0,9803
19	0,9814
20	0,9824

Anexo 5 – Plano de medições e folhas de campo (Caso de estudo)



Envienergy ambiente e energia, lda
Rua do Caseliro n.º95
3810-078 - Vilar Aveiro

T: 234 092 388
F: 234 092 475

www.envienergy.com
geral@envienergy.com

Plano de Medições

Plano n.º:	-	Revisão do Local n.º:	-	Data:	20-04-2014
Adjudicador:	-				
Cliente:	Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO)				
Morada:	Aveiro				
Tipo de Ensaio:	QAL 2				
Proposta n.º:	-	Data de adjudicação:	-		

1. Objectivo dos Ensaios

N.º Analisadores	1	Nome dos analisadores:	GASMET MULTIGAS ANALYSER
VLE Aplicáveis	Não Aplicável	Data(s) prevista(s) para medições:	22, 23 e 24 de Abril 2014
Objectivo dos ensaios:	Calibração de Sistemas Automáticos de Medição segundo a Norma EN 14181: Nível de Garantia QAL 2		
Parâmetros a avaliar:	CO, CO ₂ , NO	Gammas analisadores:	CO ₂ - 0 a 25% vol CO- 0 a 10000 ppm NO - 0 a 2000 ppm
Técnicos:	José Alves Pereira, Pedro Nunes, Rafael Filipak	Supervisor Técnico	José Alves Pereira

2. Descrição da Empresa

Sector de actividade:	-	CAE:	
Breve Descrição da Empresa	-		
Responsável:	Prof. Dr.ª Teresa Nunes	Telefone:	-
E-Mail:	tnunes@ua.pt	Fax:	-

Plano de Medições

3. Descrição Sumária dos AMS

Parâmetros	NO	CO ₂	CO
Equipamento	GASMET		
Modelo	MULTI-GAS ANALYSER		
Gama do analisador	0-2000 ppm Base húmida	0-25% vol Base húmida	0-10000 ppm Base húmida
Princípio de Medição	FTIR	FTIR	FTIR
Sonda de amostragem/filtro	Aquecida a 180 °C com filtro poroso para partículas		
Comprimento da linha de amostragem	7 metros		
Material da linha de amostragem	PTFE		
Sinal de Saída	4-20 mA		
Teste de Aptidão Q4L1	mCERTs Certification Range: 0-200 mg/Nm ³	mCERTs Certification Range: 0-25% vol	mCERTs Certification Range: 0-300 mg/Nm ³
Gama a validar	0-2000 ppm	0-15% vol	0-2500 ppm

4. Equipamentos a Utilizar

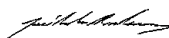
Horiba PG 250	Analisador de gases automático, com capacidade para medir as concentrações, em tempo real, de O ₂ , CO, NOx, SO ₂ e CO ₂ , da marca HORIBA, com o n.º de série H000ZC10.
Caudalímetro Bios Defender	Caudalímetro padrão, da marca BIOS DEFENDER 510 com o n.º de série 115950
Caudalímetro Dry Cal	Caudalímetro padrão, da marca DRY CAL, com o n.º de série 107086
Gases Padrão Certificados	Padrões de CO, NO, CO ₂ , rastreados à PRAXAIR
Bomba de Aspiração	Bomba de aspiração de ar regulável, da marca SKC ou GILIAN
Multímetro	Digital Multimeter
Logger Daq PRO	Logger de recolha de sinais (mA e outros) com o n.º série 7007428

Plano de Medições

5. Descrição Métodos de Medição

Ensaio	Norma	Gama e Incerteza	Equipamento Associado	Instrução Trabalho	Breve Descrição
Humidade	EN 14790	4,9-775 g/m³; <20% valor medido	Bomba SKC; Caudalimetro Bios Defender	IT002 IT009	Recolha em borbulhadores com água destilada e sílica gel. Determinação Gravimétrica.
O ₂	EN 14789	0,75-21%; <6% valor medido	Horiba PG 250	IT064 IT065	Método Paramagnético (Técnica Referência) Linha Teflon aquecida a 180/200°C. Analisador verificado com padrões certificados Rastreabilidade Praxair.
CO	EN 15058	12,5-3125 mg/Nm³; <6% valor medido	Horiba PG 250	IT064 IT065	Método NDIR (Técnica Referência) Linha Teflon aquecida a 180/200°C. Analisador verificado com padrões certificados Rastreabilidade Praxair.
NO	EN 14792	12,5-3125 mg/Nm³; <6% valor medido	Horiba PG 250	IT064 IT065	Método Quiluminescência (Técnica Referência) Linha Teflon aquecida a 180/200°C. Analisador verificado com padrões certificados Rastreabilidade Praxair.
CO ₂	ISO 12039; ISO 10396	0,5-18%; <10% valor medido	Horiba PG 250	IT064 IT065	Método NDIR (Infravermelho Não Dispersivo). Linha Teflon aquecida a 180/200°C. Analisador verificado com padrões certificados Rastreabilidade Praxair.

Responsável



Data:

20-04-2014

Empresa: Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro

Nome:

Analizador: GAS MET CEMS II - FTIR

Data: 22/23/24 de Abril

O analisador encontra-se em local climatizado

Linha de amostragem aquecida a 180°C
com aproximadamente 4 metros

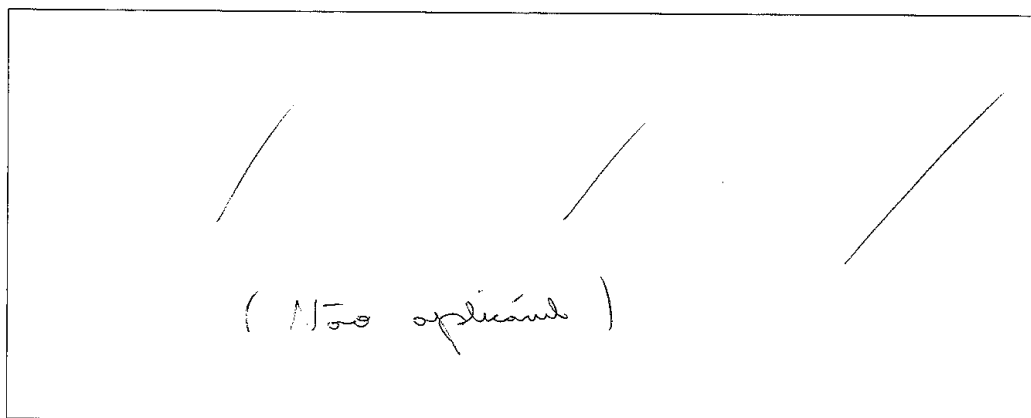
Observações: Registos de medição:

CO₂ → 0 a 257,1 vol

CO → 0 a 10000 ppm

NO → 0 a 2000 ppm

1- Alinhamento e limpeza (aplicável a equipamentos não extractivos);



2-Inspeção visual do sistema de amostragem (sonda de amostragem, bombas, ligações, linhas de amostragem, filtros, fontes de energia);

	Conforme	Não Conforme	Observações
Sonda Amostragem:	X		
Linha Amostragem:	X		
Bombas:	X		
Filtros:	X		
Outros:			

3-Teste às fugas;

Teste	0% vol O ₂
1	OK
2	OK
3	OK

4-Verificação Zero e Span;

Composto	Valor Nominal Padrão	Valor Lido	Desvio	Crítério
CO	2534	2545	0,37	<±2% Gama
NO	1508	1483	1,657	<±2% Gama
CO ₂	15,3	15,00	1,967	<±2% Gama
CO	0 ppm	0,33		<±2% Gama
NO	0 ppm	0,07		<±2% Gama
CO ₂	0 ppm	0,03		<±2% Gama

5-Verificação linearidade (5 concentrações diferentes: 0; 20, 40, 60 e 80% de 2 xVLE);

Composto	Valor Nominal Padrão	Q Padrão (l/min)	Q Ar Sintético	Valor Padrão	% Gama	Leituras
CO	1/2 320 a 320	—	2500	0	0	
CO	2534	2400 2400 2400	—	2534	100%	2595 2598 2598
CO	11	2145 2169 2144	600 599 599	1989	18,9	2016 2010 2015
CO	11	1359 1360	1298 1300	1294	51,4	1261 1262 1263
CO	11	1054 1054	2058 2058	859	33,9	811,0 810 811
CO		215 215	2899 2983	202,9	8,0	190 190 190

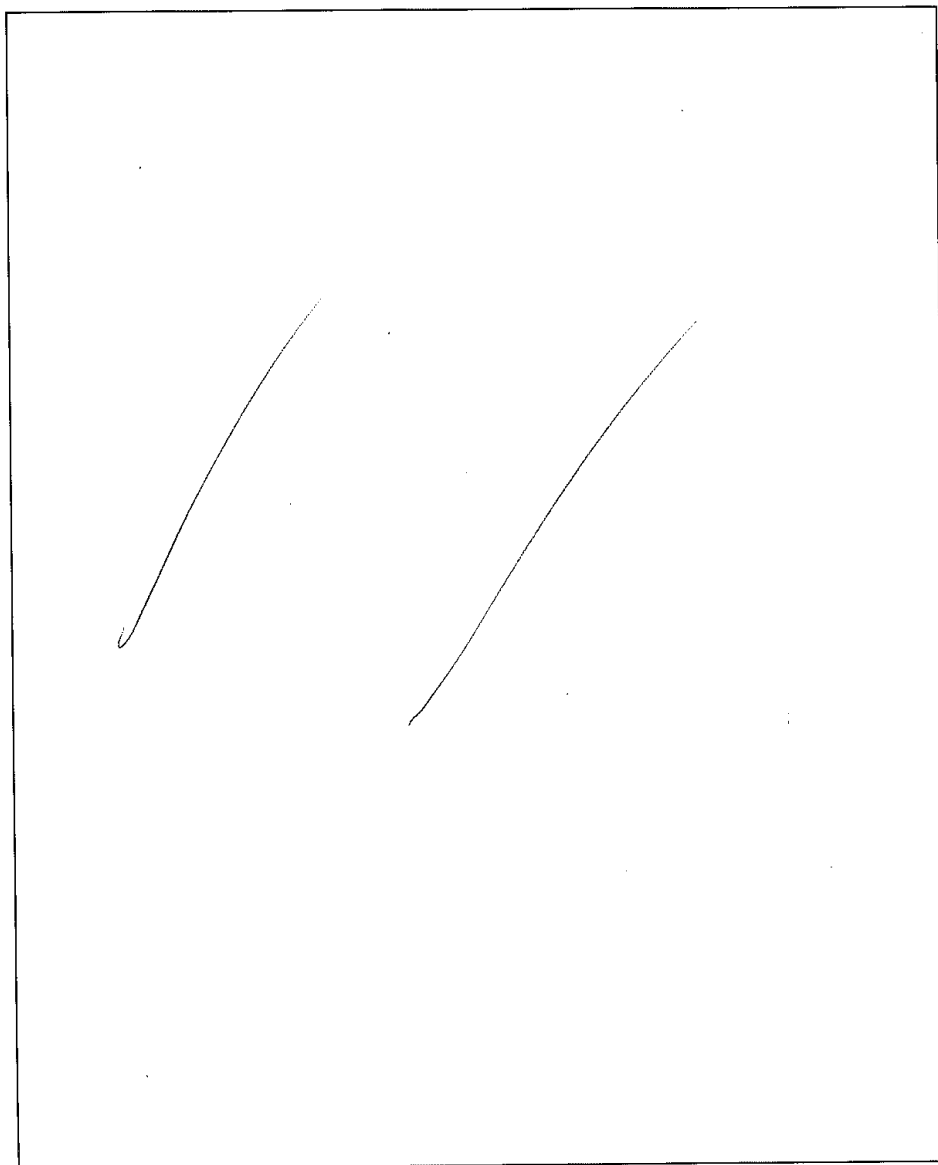
Composto	Valor Nominal Padrão	Q Padrão (l/min)	Q Ar Sintético	Valor Padrão	% Gama	Leituras
NO	Ver tipo espa	—	—		0	
NO	1508	2100 2100	—	1508	100%	1980,0 1983,0 1982,0
NO	//	2130 2120	695 695	1157,5	74%	1128 1124 1132
NO	//	1730	824	852,6	57%	839 839 839
NO	/ /	910 915 915	1330	982,5	32%	983 986 988
NO	/ /	364	1997 1997	2004	13%	212 211 212

Composto	Valor Nominal Padrão	Q Padrão (l/min)	Q Ar Sintético	Valor Padrão	% Gama	Leituras
CO ₂	—	—	2500 2500	0%	0	
CO ₂	15,37	2400 2400	—	15,37	100%	15,00 15,99 15,99
CO ₂	//	2115 2114	600 599	11,93%	48,9%	11,88 11,88 11,88
CO ₂	//	1359 1360	1298 1300	1,83%	51,2%	1,52 1,51 1,56
CO ₂	//	1054 1050	2058 2058	5,19%	33,9%	5,01 5,03 5,03
CO ₂	//	215 215	2989 2983	1,22%	8,0%	1,19 1,19 1,20

Verificações Analisador

Data	Hora	CO ₂ (15,3% vol)			NO (1508 ppm)			CO (2537 ppm)		
		Zero	Span	Zero	Zero	Span	Zero	Zero	Span	Zero
23/04	10:00	0,01	15,3	0,01	0	1508	0	0	2537	0
"	13:10	0,02	15,3	0,01	1	1510	1	0	2540	0
	DRIFT	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%
"	13:10	0,00	15,3	0,01	0	1508	0	0	2537	0
"	14:10	0,04	15,3	0,01	1	1498	0,08M	0	2528	0
	DRIFT	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%
	DRIFT									
24/04	11:25	0,01	15,3	0,01	0	1508	0	0	2537	0
"	13:30	0,02	15,3	0,01	0	1511	0	0	2526	0
	DRIFT	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%
	12:30	0,01	15,3	0,01	0	1508	0	0	2537	0
	20:00	0,02	15,3	0,02	0	1506	0	0	2531	0
	DRIFT	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%	<2%
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									
	DRIFT									

9- Observações



Responsável:



Anexo 6 – Descrição dos métodos utilizados no caso de estudo (SRM)

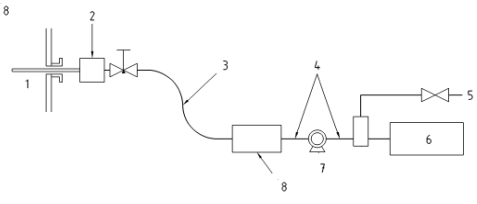
Dióxido de Carbono

A norma ISO 12039:2001 descreve um método para medições periódicas em fontes fixas de Dióxido de Carbono (Não está definido nenhum SRM para este composto).

Esta Norma define o princípio de absorção infravermelho (IR) para a medição de Dióxido de Carbono, este método é baseado no princípio que moléculas com diferentes átomos absorvem radiação infravermelha num único comprimento de onda.

O efluente gasoso é extraído representativamente da chaminé, passando por um filtro que retêm as partículas presentes no gás. A linha de amostragem é aquecida para evitar condensações, o gás é encaminhado por esta linha até uma unidade de acondicionamento do gás (Sample Cooler) e posteriormente injectada no analisador.

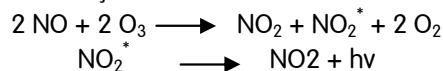
Dados e especificações relativas à amostragem:

TEMPERATURA DA LINHA DE AMOSTRAGEM	≥180 °C
MATERIAL DA LINHA DE AMOSTRAGEM	PTFE
MATERIAL DA SONDA DE AMOSTRAGEM	Aço Inoxidável
ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA	Sample Cooler
CARACTERÍSTICAS DE PERFORMANCE	Equipamento cumpre com os requisitos de performance estabelecidos na Norma ISO 12039
TESTE ÀS FUGAS	≤ 2% do caudal de amostragem
ZERO DRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5%
SPANDRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5% e o desvio ao valor nominal também foi inferior a 5%
GASES PADRÃO	CO ₂ 15,3% vol (Padrão Certificado Praxair nºL0185/12)
GAMA DE TRABALHO	0,5-15,3 %vol
ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM	 <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div style="width: 45%;"> <p>1. Efluente Gasoso</p> <p>2. Filtro</p> <p>3. Linha Aquecida</p> <p>4. PTFE</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>5. By-pass (se necessário)</p> <p>6. Analisador</p> <p>7. Bomba de Amostragem</p> <p>8. Unidade de condensação</p> </div> </div>

Óxidos de Azoto NO_x

A norma EN 14792:2005 descreve o método de referência (SRM) para o NO_x para medições periódicas e calibração de sistemas automáticos de medição instalados permanentemente em chaminés, para fins regulamentares ou outros fins.

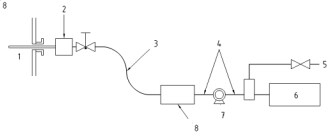
Esta Norma estabelece o princípio da quimiluminiscência como método de referência, este método é baseado na seguinte reacção entre o monóxido de azoto (NO) e o ozono (O₃):



O NO presente na amostra reage com o O₃ que é produzido pelo gerador de O₃ na câmara de reacção, oxida a NO₂, parte do NO₂ fica no estado excitado e quanto torna ao estado normal emite radiação. A radiação emitida (quimiluminiscência) é proporcional à quantidade de NO presente na amostra.

O efluente gasoso é extraído representativamente da chaminé, passando por um filtro que retém as partículas presentes no gás. A linha de amostragem é aquecida para evitar condensações, o gás é encaminhado por esta linha até uma unidade de acondicionamento do gás (Sample Cooler) e posteriormente injectada no analisador.

Dados e especificações relativas à amostragem:

TEMPERATURA DA LINHA DE AMOSTRAGEM	≥180 °C
MATERIAL DA LINHA DE AMOSTRAGEM	PTFE
MATERIAL DA SONDA DE AMOSTRAGEM	Aço Inoxidável
ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA	Sample Cooler
CARACTERÍSTICAS DE PERFORMANCE	Equipamento cumpre com os requisitos de performance estabelecidos na Norma EN 14792
TESTE ÀS FUGAS	≤ 2% do caudal de amostragem
ZERO DRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5%
SPANDRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5% e o desvio ao valor nominal também foi inferior a 5%
GASES PADRÃO	NO 1508 ppm (Padrão Certificado Praxair nºL0199/12)
GAMA DE TRABALHO	6- 1508 ppm
ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM	 <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div> <p>1. Efluente Gasoso</p> <p>2. Filtro</p> <p>3. Linha Aquecida</p> <p>4. PTFE</p> </div> <div> <p>5. By-pass (se necessário)</p> <p>6. Analisador</p> <p>7. Bomba de Amostragem</p> <p>8. Unidade de condensação</p> </div> </div>

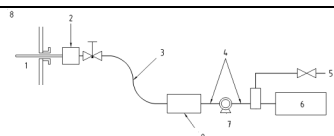
Monóxido de Carbono

A norma EN 15058:2005 descreve o método de referência (SRM) para o CO, para medições periódicas e calibração de sistemas automáticos de medição instalados permanentemente em chaminés, para fins regulamentares ou outros fins.

Esta Norma estabelece o princípio do Infravermelho Não Dispersivo como método de referência, este método é baseado na atenuação da luz infravermelha passando através de uma célula de amostragem, de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

O efluente gasoso é extraído representativamente da chaminé, passando por um filtro que retém as partículas presentes no gás. A linha de amostragem é aquecida para evitar condensações, o gás é encaminhado por esta linha até uma unidade de acondicionamento do gás (Sample Cooler) e posteriormente injectada no analisador.

Dados e especificações relativas à amostragem:

TEMPERATURA DA LINHA DE AMOSTRAGEM	≥180 °C
MATERIAL DA LINHA DE AMOSTRAGEM	PTFE
MATERIAL DA SONDA DE AMOSTRAGEM	Aço Inoxidável
ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA	Sample Cooler
CARACTERÍSTICAS DE PERFORMANCE	Equipamento cumpre com os requisitos de performance estabelecidos na Norma EN 14792
TESTE ÀS FUGAS	≤ 2% do caudal de amostragem
ZERO DRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5%
SPANDRIFT	Para todos os gases o drift foi inferior a 5% e o desvio ao valor nominal também foi inferior a 5%
GASES PADRÃO	CO 2537 ppm (Padrão Certificado Praxair nº L0185/12)
GAMA DE TRABALHO	8 - 2537 ppm
ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM	 <p>5. By-pass (se necessário) 6. Analisador 7. Bomba de Amostragem 8. Unidade de condensação</p> <p>1. Efluente Gasoso 2. Filtro 3. Linha Aquecida 4. PTFE</p>

Anexo 7 – Certificado de calibração – HORIBA P250



Enviergy ambiente e energia, lda
Rua do Caseiro n.º 95
3810-078 - Vilar Aveiro

T: 234 092 388
F: 234 092 475

www.enviergy.com
geral@enviergy.com

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

Número : 014.13/ENV

PÁGINA 1 de 3

ENTIDADE

NOME Enviergy, Ambiente e Energia, Lda
ENDEREÇO Rua do Caseiro, n.º 95 Vilar
3810-078 Aveiro

INSTRUMENTO DE MEDIÇÃO

DESIGNAÇÃO Analisador de Gases de Combustão
MARCA HORIBA
MODELO PG250
NÚMERO SÉRIE H000ZC10

CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS

CLASSE DE EXACTIDÃO	não-referenciada
ALCANCE	CO: 5000 O ₂ : 25 NO: 2500 SO ₂ : 3000 CO ₂ : 20
DIVISÃO	CO: 0,1/1 O ₂ : 0,01 NO: 0,1/1 SO ₂ : 0,1/1 CO ₂ : 0,01
UNIDADES	CO: 10 ⁻⁶ mol/mol O ₂ : 10 ⁻² mol/mol NO: 10 ⁻⁶ mol/mol SO ₂ : 10 ⁻⁶ mol/mol CO ₂ : 10 ⁻⁶ mol/mol

OPERAÇÃO EFECTUADA

TIPO Calibração
DATA 19-08-2013
MÉTODO Comparativo com padrões de referência
DOCUMENTO DE REFERÊNCIA Procedimento Interno IT072
RASTREABILIDADE Misturas Gasosas Certificadas (NMI/NIST) .
Sistema de diluição seguindo o definido na Norma ISO 6145-2:2001- Gas analysis- Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods.
CONDIÇÕES AMBIENTAIS t= 19,1 °C HR= 62,2 %
INCERTEZA EXPANDIDA Ver página 2 e 3
RESULTADO Ver página 2 e 3

RASTREABILIDADE

Parâmetro	Equipamento	Nº Certificado	Valor Padrão	Incerteza
O ₂	Garrafa PXE403711	L0185/12	1,488%	0,014%
CO	Garrafa PXE403711	L0185/12	2537 ppm	20 ppm
CO ₂	Garrafa PXE403711	L0185/12	15,30%	0,12 %
NO	Garrafa PXE1073706	L0199/12	1508 ppm	12 ppm
NO ₂	Garrafa PXE400374	L0005/12	92,3 ppm	2,6 ppm
SO ₂	Garrafa PXE1112110	L0195/12	1200,4 ppm	6,8 ppm
Ar Sintético	Garrafa PXE497344	26212	-	-
Caudal/Volume	Dry Cal DCL-ML	CGAS337/12	-	1,5%
Caudal/Volume	Bios Defender 510 H	TPF Control 20408	-	0,34 %

Aveiro, 19-08-2013

O presente Certificado de Calibração só pode ser reproduzido no seu todo e apenas se refere aos itens ensaiados

**CERTIFICADO
DE CALIBRAÇÃO**

Número : 014.13/ENV

PÁGINA 2 de 3

Tabela 1 - Gás: CO (ppm = 10⁻⁶ mol/mol)

Valor Verdadeiro ppm	Indicação Média Instrumento ppm	Incerteza Expandida (+/-)	Erro do Instrumento ppm
426	427	7 (K=2,01)	2
761	764	11 (K=2,01)	3
1232	1242	15 (K=2,01)	10
1705	1718	17 (K=2,03)	13
2217	2237	19 (K=2,05)	20

[As barras verticais representam as incertezas em cada ponto]

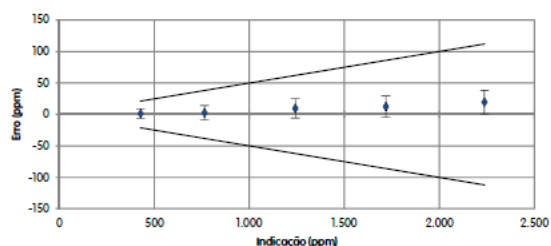


Tabela 2 - Gás: NO (ppm = 10⁻⁶ mol/mol)

Valor Verdadeiro ppm	Indicação Média Instrumento ppm	Incerteza Expandida (+/-)	Erro do Instrumento ppm
195	191	3 (K=2,01)	-4
454	447	7 (K=2,01)	-7
734	722	9 (K=2,01)	-13
1078	1070	11 (K=2,03)	-8
1347	1334	11 (K=2,05)	-13

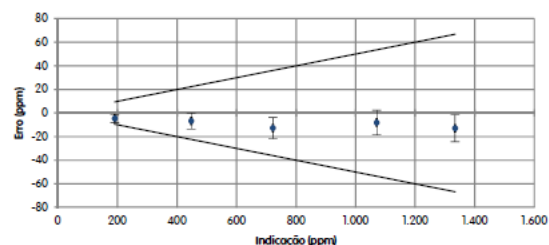
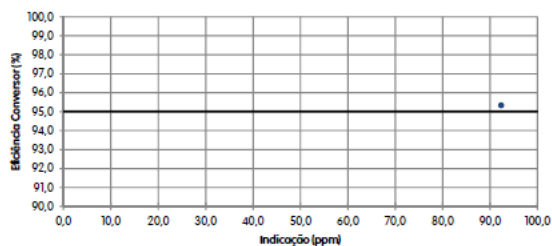


Tabela 3 - Gás: NO₂ (Eficiência do Conversor) (ppm = 10⁻⁶ mol/mol)

Valor Verdadeiro NO ₂ ppm	Indicação Média Instrumento NO ppm	Indicação Média Instrumento NO _x ppm	Eficiência Conversor (%)
92,3	2,1	90,3	95,3



[A linha a tracejado representa o critério de aceitação da Envienenergy]

Nota 1: O erro corresponde à diferença entre a indicação e o valor convencionalmente verdadeiro.

Nota 2: A incerteza de medição foi calculada de acordo com o documento "Guia para a expressão da incerteza de medição nos laboratórios de Calibração", editado pelo IPQ em Dezembro. O factor de expansão k corresponde a um intervalo de confiança de aproximadamente 95%.

Nota 3: Não foi efectuado qualquer ajuste nos sensores acima referidos.

Nota 4: A eficiência do conversor deve ser superior a 95%. Para o cálculo da eficiência utiliza-se a fórmula B.1 da Norma EN 14792:2005.

**CERTIFICADO
DE CALIBRAÇÃO**

Número : 014.13/ENV

PÁGINA 3 de 3

Tabela 4 - Gás: SO₂ (ppm = 10⁻⁶ mol/mol)

Valor Verdadeiro ppm	Indicação Média Instrumento ppm	Incerteza Expandida (+/-)	Erro do Instrumento ppm
201	195	3 (K=2,01)	-6
425	419	6 (K=2,01)	-6
626	630	7 (K=2,01)	4
804	807	7 (K=2,02)	3
1057	1075	7 (K=2,03)	17

[As barras verticais representam as incertezas em cada ponto]

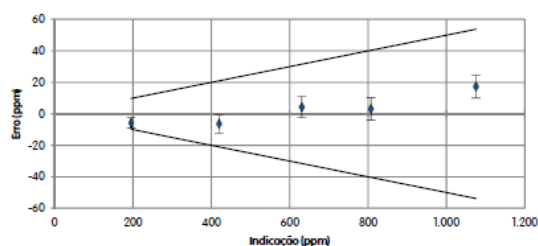


Tabela 5 - Gás: O₂ (ppm = 10⁻² mol/mol)

Valor Verdadeiro %	Indicação Média Instrumento %	Incerteza Expandida (+/-)	Erro do Instrumento %
17,64	17,70	0,11 (K=2,04)	0,05
15,07	15,15	0,12 (K=2,02)	0,08
11,48	11,56	0,11 (K=2,01)	0,09
7,85	7,94	0,09 (K=2,01)	0,09
3,93	3,97	0,05 (K=2,01)	0,03

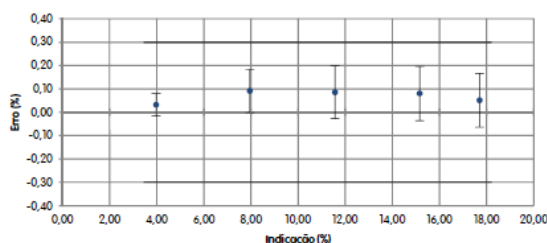
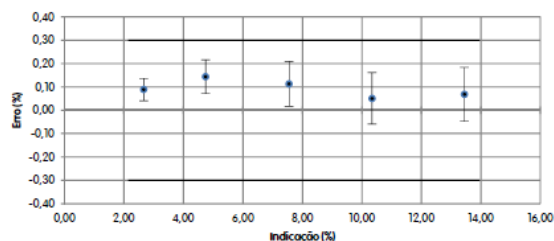


Tabela 6 - Gás: CO₂ (ppm = 10⁻² mol/mol)

Valor Verdadeiro %	Indicação Média Instrumento %	Incerteza Expandida (+/-)	Erro do Instrumento %
2,57	2,66	0,05 (K=2,01)	0,09
4,59	4,74	0,07 (K=2,01)	0,14
7,43	7,54	0,1 (K=2,01)	0,11
10,28	10,33	0,11 (K=2,02)	0,05
13,37	13,44	0,11 (K=2,04)	0,07



[A linha a tracejado representa o critério de aceitação da Envienenergy]

Nota 1: O erro corresponde a diferença entre a indicação e o valor convencionalmente verdadeiro.

Nota 2: A incerteza de medição foi calculada de acordo com o documento "Guia para a expressão da incerteza de medição nos laboratórios de Calibração", editado pelo IPA em Dezembro. O factor de expansão K corresponde a um intervalo de confiança de aproximadamente 95%.

Nota 3: Não foi efectuado qualquer ajuste nos sensores acima referidos.

José Alves Pereira

DIRECTOR TÉCNICO
JOSÉ ALVES PEREIRA, ENG.º

O presente Certificado de Calibração só pode ser reproduzido no seu todo e apenas se refere aos itens ensaiados

Anexo 8 – Certificados de calibração dos caudalímetros utilizados na diluição.



Validade desconhecida
Digitally signed by
LABMETRO ONLINE
Date: 2014.03.26
15:19:25 +00:00
Reason: Documento
aprovado
electronicamente



Laboratório de Calibração em
Metrologia Física



Instalações Oeiras

Certificado de Calibração

Data de emissão: 2014.03.26

Certificado N.º : CGAS278/14

Página 1 de 2

Equipamento:

Caudalímetro

Marca:

Drycal

Modelo:

DCL-ML

Intervalo de medição:

50 ml/min a 99,99 ml/min

Intervalo de medição:

100 ml/min a 999,9 ml/min

Intervalo de medição:

1000 ml/min a 5000 ml/min

Indicação:

Digital

Nº ident.:

58

Nº série:

107086

Resolução:

0,01 ml/min

(do dispositivo afixador)

Resolução:

0,1 ml/min

(do dispositivo afixador)

Resolução:

1 ml/min

(do dispositivo afixador)

Cliente:

ENVIENERGY AMBIENTE E ENERGIA LDA

RUA DO CASEIRO 95

3810-079 VILAR

Data de Calibração:

2014.03.

Condições Ambientais:

Temperatura:

(20,2 ± 0,5) °C

Humidade Relativa:

56,8 %hr

Procedimento:

PO.M-DM/GÁS - 001 Ed.G / GÁS 004 Ed.E

Local de Serviço:

Laboratório de Metrologia Gás Oeiras.

Rastreabilidade:

Gasómetro 500 dm³ N° ID LG 002, rastreado ao IPQ - Instituto Português da Qualidade.

Estado do Equipamento:

Não foram identificados aspectos relevantes que afectassem os resultados.

Resultados:

Encontram-se apresentados na(s) folhas em anexo.

"A incerteza expandida apresentada, está expressa pela incerteza-padrão multiplicada pelo factor de expansão k=2, o qual para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de, aproximadamente, 95%. A incerteza foi calculada de acordo com o documento EA-4/02."

Calibrado por

João Calado

Responsável pela Validação

Alexandra Costa (Responsável Técnico)

DM/064.2/07

**instituto de soldadura
e qualidade**

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 • Taguspark • 2740-120 Oeiras • Portugal
Tels.: +351 21 422 90 34/81 86/90 20 • Fax: +351 21 422 81 02

labmetro@isq.pt

http://metrologia.isq.pt

Porto: Rua do Mirante, 258 • 4415-491 Grijó • Portugal
Tels.: +351 22 747 19 10/50 • Fax: +351 22 747 19 19/745 57 78

O IPAC é signatário do Acordo de Reconhecimento Mútuo da EA e do ILAC para ensaios, calibrações e inspeções. IPAC is a signatory to the EA MLA and ILAC MRA for testing, calibration and inspection. Este documento só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando autorização por escrito do ISQ. This document may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.



Laboratório de Calibração em
Metrologia Física

Continuação do Certificado

Certificado N.º : CGAS278/14

Página 2 de 2

Registo de dados: (Ensaio realizado com ar)

Valor de Equipamento ml/min	Valor de Referência ml/min	Erro Absoluto ml/min	Erro Relativo %	Incerteza Expandida ml/min	Factor de Expansão k
50,00	50,02	-0,02	-0,04	± 0,44	2,05
500,0	502,5	-2,5	-0,50	± 4,5	2,05
1000	1004	-4	-0,40	± 9	2,05
2000	2006	-6	-0,30	± 18	2,05
3000	3053	-53	-1,74	± 27	2,05
5000	5088	-88	-1,73	± 45	2,05

Calibrado por

João Calado

Responsável pela Validação

Alexandra Costa (Responsável Técnico)

DM/064.2/07

instituto de soldadura
e qualidade

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 • Taguspark • 2740-120 Oeiras • Portugal
Tels.: +351 21 422 90 34/81 86/90 20 • Fax: +351 21 422 81 02

labmetro@isq.pt

http://metrologia.isq.pt

Porto: Rua do Mirante, 258 • 4415-491 Grijó • Portugal
Tels.: +351 22 747 19 10/50 • Fax: +351 22 747 19 19/745 57 78

O IPAC é signatário do Acordo de Reconhecimento Mútuo da EA e do ILAC para ensaios, calibrações e inspeções. IPAC is a signatory to the EA MRA and ILAC MRA for testing, calibration and inspection. Este documento só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando autorização por escrito do ISQ. This document may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

CALIBRATION CERTIFICATE

20408
Applicant

Customer name: AmbiControl
 Contact: Alcina Corola
 Address: RUA DOS JASMINES, N°541
 2890-189 ALCOCHETE
 Portugal

Order reference applicant: Alcina Corola
 Order reference TPF Control: 20407

Instrument information [DUT]

Instrument: Primary Flow Calibrator
 Manufacturer: Bios International
 Serial no.: 115950
 Model: Defender 510-H
 Tag no.: -
 Revision & Firmware: C - 2.08

Calibration method

The device under test is connected in a parallel setup to the mentioned flow calibrator to compare flow readings. An appropriate warm up time is incorporated.
 A flow source is used to generate a flow. The flow is measured in a A-B method.
 (A=reading lab standard, B=reading device under test)

Period of calibration 05 December 2012

Calibration result

The results of the calibration are presented on page 2 of 2. The reported uncertainty of measurement is based on the standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k=2$ which provides a confidence level of approximately 95%.
 The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with EA-4/02.

Calibration traceability

The measurements have been executed using standards for which the traceability to (inter)national standards has been demonstrated towards the RvA and apply to ISO 17025

Remarks

Certificate issue date Wijchen, 05 December 2012

Calibration technician
 Bart Vissers

Technical Manager
 Rik van de Bovenkamp



TPF Control b.v.
Nieuweweg 283a
6603 BN WIJCHEN (NL)
Tel. +31 24 379 2120
Fax. +31 24 379 1063
Web: www.tpf-control.nl

RvA is member of the European Co-operation for Accreditation (EA) and is one of the signatories to the EA Multilateral Agreement and to the ILAC Mutual Recognition Arrangements (MRA) for the mutual recognition of calibration certificates.

Reproduction of the complete certificate is allowed. Parts of the certificate may only be reproduced after written permission of the calibration laboratory. This certificate is issued under the provision that neither the Raad voor Accreditatie nor TPF CONTROL B.V. assumes any liability.

Anexo 9 – Exemplo de carta de controlo para o caso de estudo – span Monóxido de Carbono

SPAN

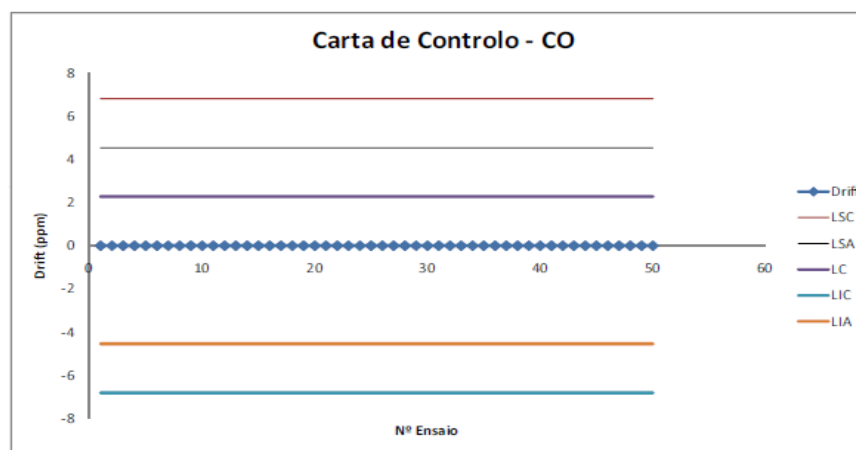
Data	Ensaio	SPAN	Valor lido	Drift (ppm)
---	1	---	---	---
---	2	---	---	---
---	3	---	---	---
---	4	---	---	---
---	5	---	---	---
---	6	---	---	---
---	7	---	---	---
---	8	---	---	---
---	9	---	---	---
---	10	---	---	---
---	11	---	---	---
---	12	---	---	---
---	13	---	---	---
---	14	---	---	---
---	15	---	---	---
---	16	---	---	---
---	17	---	---	---
---	18	---	---	---
---	19	---	---	---
---	20	---	---	---
---	21	---	---	---
---	22	---	---	---
---	23	---	---	---
---	24	---	---	---
---	25	---	---	---
---	26	---	---	---
---	27	---	---	---
---	28	---	---	---
---	29	---	---	---
---	30	---	---	---
---	31	---	---	---
---	32	---	---	---
---	33	---	---	---
---	34	---	---	---
---	35	---	---	---
---	36	---	---	---
---	37	---	---	---
---	38	---	---	---
---	39	---	---	---
---	40	---	---	---
---	41	---	---	---
---	42	---	---	---
---	43	---	---	---

SPAN

Sd
2,27

u_inst	u_temp	u_volt	u_pres	u_outros
XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX

	SPAN
LSC	6,816
LSA	4,544
LC	2,272
UA	-4,544
UC	-6,816



$$S_{DRIFT} = \sqrt{u_{inst}^2 + u_{temp}^2 + u_{volt}^2 + u_{pres}^2 + u_{outros}^2}$$

Onde,

u_{inst} é a incerteza da instabilidade

u_{temp} é a incerteza devido as variações da temperatura ambiente

u_{volt} é a incerteza devido as variações na voltagem

u_{pres} é a incerteza devido as variações na pressão ambiente

u_{outros} é a incerteza associada aos materiais de referência

$$y \pm 2\sigma_{DRIFT}$$

Alerta

$$y \pm 2\sigma_{CORR}$$

Correção

Anexo 10 – Certificado de conformidade do analisador – FTIR



PRODUCT CONFORMITY CERTIFICATE

This is to certify that the

**GASMET MULTI-GAS ANALYSER
CX4000, DX4000 & EN4000**

manufactured by:

Gasmet Technologies OY

*Puhtitie 8 A 1
FIN-00880 Helsinki
Finland*

has been assessed by Sira Certification Service
and for the conditions stated on this certificate complies with:

**MCERTS Performance Standards for Continuous Emission
Monitoring Systems, Version 3.1 dated July 2008,
EN15267-3:2007,
& QAL 1 as defined in EN 14181: 2004**

Certification Ranges :

CO	0 to 75 mg/m ³	0 to 300mg/m ³
SO ₂	0 to 75 mg/m ³	0 to 500mg/m ³
HCl	0 to 15 mg/m ³	0 to 90mg/m ³
NO	0 to 200 mg/m ³	0 to 600mg/m ³
NO ₂	0 to 200 mg/m ³	
N ₂ O	0 to 100 mg/m ³	
NH ₃	0 to 15 mg/m ³	
CO ₂	0 to 25 % vol	
O ₂	0 to 25 % vol	
H ₂ O	0 to 30 % vol	

Project No: 674/0062 & 674/0334
Certificate No: Sira MC 030014/02
Initial Certification: 04 July 2003
This Certificate Issued: 10 November 2008
Renewal Date: 03 July 2013

Technical Director

MCERTS is operated on behalf of the Environment Agency by

Sira Certification Service

12 Acorn Industrial Park, Crayford Road, Crayford
Dartford, Kent, UK, DA1 4AL
Tel: 01322 520500 Fax: 01322 520501

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change

Page 1 of 11



Approved Site Application

Any potential user should ensure, in consultation with the manufacturer that the emission monitoring system is suitable for the process on which it will be installed.

For general guidance on stack emission monitoring techniques refer to Environment Agency Technical Guidance Note M2: Monitoring of stack emissions to air. Operators with installations falling under the Large Combustion Plant Directive or Waste Incineration Directive must refer to Technical Guidance Note M20: Quality Assurance of Continuous Emission Monitoring Systems, for guidance on the suitability of CEMS for their installations. M2 and M20 are available on the Agency's website at www.mcerts.net

On the basis of the assessment and the ranges required for compliance with EU Directives this instrument is considered suitable for use on waste incineration and large coal-fired combustion plant applications. This CEM has been proven suitable for its measuring task (parameter and composition of the flu gas) by use of the QAL 1 procedure specified in EN14181, for LCPD and WID applications for the ranges specified. The lowest certified range for each determinand must not be more than 1.5X the emission limit value (ELV) for WID applications, and not more than 2.5X the ELV for LCPD and other types of application.

Basis of Certification

This certification is based on the following Test Report(s) and on Sira's assessment and ongoing surveillance of the product and the manufacturing process:

TÜV Köln Report Number: 936/21203240/B, dated 3rd September 2007

TÜV reports are accepted on the basis of the Environment Agency's document 'MCERTS – Guidance on the acceptance of German type approval test reports for CEMS' Version 2 (October 2003)

Product Certified

The measuring system consists of the following parts:

- Gasmet FT-IR Gas Analyser
- Gasmet Sampling Unit
- M&C Probe

This certificate applies to all instruments fitted with software version 4.42.2 and with serial numbers 305 onwards* (which have been fitted with a GICCOR interferometer).

*except model numbers: 440, 456, 457, 460, 463, 464, 468, 471, 490, 491, 506, 507, 509, 532, 535-537, 548-551, 562-568, and 587-595

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Certified Performance

The instrument was evaluated for use under the following conditions:

Ambient Temperature Range: +5°C to +40°C

Instrument IP rating: IPX4

Note: If the instrument is supplied with an enclosure then the ambient temperature shall be monitored inside the enclosure to ensure that it stays within the above ambient temperature range.

Unless otherwise stated the evaluation was carried out on the certification range CO 0 to 75 mg/m³, SO₂ 0 to 75 mg/m³, HCl 0 to 15 mg/m³, NO 0 to 200 mg/m³, NO₂ 0 to 200 mg/m³, N₂O 0 to 100 mg/m³, NH₃ 0 to 15 mg/m³, CO₂ 0 to 25 % vol, O₂ 0 to 25 % vol, H₂O 0 to 30 % vol

Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Response Time (Note 1)						
O ₂					20	<200s
CO, NO, NO ₂ , N ₂ O, CO ₂ , H ₂ O					120	<200s
SO ₂ , HCl, NH ₃					180	<400s
Repeatability standard deviation at zero point						
O ₂	0.16					<0.2%
CO	0.07					<2.0%
NO	0.23					<2.0%
NO ₂	0.26					<2.0%
N ₂ O	0.05					<2.0%
SO ₂	0.14					<2.0%
HCl	0.10					<2.0%
NH ₃	0.40					<2.0%
CO ₂	0.08					<2.0%
H ₂ O	0.17					<2.0%

Certificate No: Sira MC 030014/02

This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change

Page 3 of 11



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Repeatability standard deviation at reference point						
O ₂	0.0					<0.2%
CO	0.0					<2.0%
NO	0.0					<2.0%
NO ₂	0.0					<2.0%
N ₂ O	0.0					<2.0%
SO ₂	0.0					<2.0%
HCl		-1.0				<2.0%
NH ₃	0.2					<2.0%
CO ₂	0.0					<2.0%
H ₂ O	0.0					<2.0%
Lack-of-fit						
O ₂	0.16					<0.2%
CO			-1.9		(-1.7 over range 0 to 300 mg/m ³)	<2.0%
NO			-1.3		(1.7 over range 0 to 600 mg/m ³)	<2.0%
NO ₂		-0.6				<2.0%
N ₂ O		0.6				<2.0%
SO ₂			-1.3		(1.6 over range 0 to 500 mg/m ³)	<2.0%
HCl			-1.6		(-1.1 over range 0 to 90 mg/m ³)	<2.0%
NH ₃			-1.7			<2.0%
CO ₂			1.3			<2.0%
H ₂ O			-1.9			<2.0%

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008
This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Influence of ambient temperature zero point						
O ₂	-0.02					<0.5%
CO	-0.12					<5.0%
NO			1.5			<5.0%
NO ₂	0.3					<5.0%
N ₂ O	-0.1					<5.0%
SO ₂			-1.3			<5.0%
HCl		0.9				<5.0%
NH ₃		1.0				<5.0%
CO ₂	0.1					<5.0%
H ₂ O	0.1					<5.0%
Influence of ambient temperature reference point						
O ₂	-0.24					<0.5%
CO	-0.12					<5.0%
NO			1.8			<5.0%
NO ₂		0.6				<5.0%
N ₂ O		0.6				<5.0%
SO ₂			-1.9			<5.0%
HCl				3.2		<5.0%
NH ₃			-1.9			<5.0%
CO ₂			-1.3			<5.0%
H ₂ O		-1.0				<5.0%

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008
This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Influence of sample gas flow for extractive CEMS						
O ₂	0.15					<0.2%
CO, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , HCl, NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O		<1				<2.0%
Influence of voltage variations 190 to 250V						
O ₂	0.03					<0.2%
CO		-0.87				<2.0%
NO			-2.0			<2.0%
NO ₂		-0.83				<2.0%
N ₂ O		-0.60				<2.0%
SO ₂			1.79			<2.0%
HCl			-1.19			<2.0%
NH ₃			-1.73			<2.0%
CO ₂			1.6			<2.0%
H ₂ O		0.71				<2.0%
Cross-sensitivity at zero (Note 2)						
O ₂	0.09					<0.2%
CO	0.5					<2.0%
NO		-0.6				<2.0%
NO ₂		0.6				<2.0%
N ₂ O	0.5					<2.0%
SO ₂	0.5					<2.0%
HCl			1.3			<2.0%
NH ₃	0.5					<2.0%
CO ₂	0.5					<2.0%
H ₂ O	0.5					<2.0%

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Cross-sensitivity at reference (Note 2)						
O ₂	0.09					<0.2%
CO			1.7			<2.0%
NO			-2.0			<2.0%
NO ₂				3.1		<2.0%
N ₂ O				2.7		<2.0%
SO ₂				3.1		<2.0%
HCl				3.1		<2.0%
NH ₃				3.6		<2.0%
CO ₂			-2.0			<2.0%
H ₂ O				3.9		<2.0%
Measurement uncertainty						
O ₂					0.709% vol	Guidance - at least 25% below max permissible uncertainty
CO					2.84mg/m ³	
NO					9.82 mg/m ³	
NO ₂					10.39 mg/m ³	
N ₂ O					3.73 mg/m ³	
SO ₂					4.41 mg/m ³	
HCl					1.32 mg/m ³	
NH ₃					0.99 mg/m ³	
CO ₂					1.07 mg/m ³	
H ₂ O					1.90 mg/m ³	

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Calibration function (field)						
O ₂					0.99	>0.95
CO					0.96	>0.95
NO					0.99	>0.95
NO ₂					0.99	>0.95
N ₂ O					0.97	>0.95
SO ₂					0.99	>0.95
HCl (Note 3)					0.95 (Note 3)	>0.95
NH ₃					0.95	>0.95
CO ₂					0.99	>0.95
H ₂ O					0.99	>0.95
Response Time (Field)						
O ₂					20	<200s
CO, NO, NO ₂ , N ₂ O, CO ₂ , H ₂ O					120	<200s
SO ₂ , HCl, NH ₃					180	<400s
Lack of fit (field) (Note 4)						
O ₂	<0.2					<0.2%
CO, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , HCl, NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O			<2			<2.0%
Maintenance interval					28days	>8 days
Availability					FTIR 97 O ₂ 99.9	>95% >98% for O ₂

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008
This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Zero and Span drift requirement	<p>The following is recommended by the manufacturer:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Automatic zero calibration with nitrogen once per day - Water calibration once per year or after any analyser service. 					<p>Clause 6.13 & 10.13</p> <p>Manufacturer shall provide a description of the technique to determine and compensate for zero and span drift.</p>
Change in zero point over maintenance interval						
O ₂	0.06					<0.2%
CO	0.25					<3.0%
NO	0.39					<3.0%
NO ₂	-0.18					<3.0%
N ₂ O	0.19					<3.0%
SO ₂		0.72				<3.0%
HCl	0.31					<3.0%
NH ₃	0.37					<3.0%
CO ₂	0.19					<3.0%
H ₂ O	0.25					<3.0%

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Test	Results expressed as % of the certification range				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Change in reference point over maintenance interval						
O ₂	0.18					<0.2%
CO	0.3					<3.0%
NO	0.0					<3.0%
NO ₂				2.5		<3.0%
N ₂ O		0.7				<3.0%
SO ₂				2.4		<3.0%
HCl				2.7		<3.0%
NH ₃				2.1		<3.0%
CO ₂	0.4					<3.0%
H ₂ O		-0.9				<3.0%
Reproducibility						
O ₂	0.09					<0.2%
CO			1.23			<3.3%
NO		0.82				<3.3%
NO ₂			1.18			<3.3%
N ₂ O			1.23			<3.3%
SO ₂		0.56				<3.3%
HCl				2.70		<3.3%
NH ₃		0.93				<3.3%
CO ₂		0.80				<3.3%
H ₂ O			1.93			<3.3%

- Note 1 Results obtained from field trial
 Note 2 Cross-sensitivity to the following interferents; O₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄, N₂O, NO, NO₂, NH₃, SO₂, HCl
 Note 3 Average value reported, overall results taken into account.
 Note 4 Data derived from the analysis function test

Certificate No: Sira MC 030014/02
 This Certificate Issued: 10 November 2008
This certificate may only be reproduced in its entirety and without change



Description:

GASMET CX-4000 FTIR multicomponent gas analyser uses the Fourier Transform Infrared technique to measure several gaseous components including water vapor using sample extraction without dilution or drying of the sample gas. The FTIR instrument operates in the wavenumber range of 4200 to 900 cm^{-1} . The heated measuring cell has a pathlength of up to 5 meters and the temperature is set to 180°C. The sample extraction system is heated throughout and the sample is transferred through electrically heated sample lines. Sample line length in the field test was 20 meters.

The Gasmet CEM system tested for MCERTS consists of:

- × Gasmet CX-4000 FTIR gas analyser
- × Gasmet Industrial Computer running Calcmet software
- × Gasmet sampling system with the following functional parts
Heated pump: Charles Austen Pumps Ltd model L2 HH 230; Heated particle filter: Headline filters model HRS 211 201; Heated lines; Heated probe: M&C Products model SP 2000

GASMET DX-4000 is a portable version of the CX-4000 and is used in the following configuration:

- × Gasmet DX-4000 portable FTIR gas analyser
- × Portable Computer running Calcmet software
- × Gasmet portable sampling system with the following functional parts
Heated pump: Air Dimensions Inc. B161; Heated particle filter: Headline filters model HRS 211 201; Heated lines; Heated probe: M&C Products model PSP 4000

GASMET EN-4000 model is produced for incorporation in other manufacturer's equipment and is sold including the Gasmet FTIR gas analyser, GASMET Industrial computer, and the GASMET Sampling system.

General Notes

1. This certificate is based upon the equipment tested. The Manufacturer is responsible for ensuring that on-going production complies with the standard(s) and performance criteria defined in this Certificate. The Manufacturer is required to maintain an approved quality management system controlling the manufacture of the certified product. Both the product and the quality management system shall be subject to regular surveillance according to 'Regulations Applicable to the Holders of Sira Certificates'. The design of the product certified is defined in the Sira Design Schedule for certificate No. Sira MC 030014/01.
2. If certified product is found not to comply, Sira Certification Service should be notified immediately at the address shown on this certificate.
3. The Certification Marks that can be applied to the product or used in publicity material are defined in 'Regulations Applicable to the Holders of Sira Certificates'.
4. This document remains the property of Sira and shall be returned when requested by the company.

Certificate No: Sira MC 030014/02
This Certificate Issued: 10 November 2008

This certificate may only be reproduced in its entirety and without change

Anexo 11 – Fórmulas para Cálculo de incertezas (Exemplo)

- Estimativa tipo A

- Desvio padrão experimental

$$S(q_k) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}{n-1}}$$

onde,

$$\bar{q} = \frac{\sum_{k=1}^n q_k}{n}$$

- Variância experimental da média

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n}$$

- Incerteza padrão $u(\bar{q})$

$$u(\bar{q}) = \frac{s(q_k)}{\sqrt{n}}$$

- Estimativa da incerteza tipo B Normal

Este tipo de incerteza está invariavelmente associado às calibrações. O cálculo da incerteza padrão $u(x_i)$ é dada pela seguinte equação:

$$u(x_i) = \frac{U}{K} \text{ em que } U \text{ é a incerteza expandida e o } K \text{ o factor de expansão.}$$

- Estimativa da incerteza tipo B Rectangular

No caso de ser especificado o limite superior e inferior para x_i , assumimos que a distribuição é uniforme ou rectangular e x_i é o ponto central do intervalo

$$x_i = \frac{(a_+ - a_-)}{2}$$

A que tem o seguinte tratamento para cálculo do quadrado da incerteza-padrão:

$$u^2(xi) = \frac{(a_+ - a_-)^2}{12}$$

Então a incerteza padrão $u(xi)$ é dada pela seguinte expressão:

$$u(xi) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- Estimativa da incerteza tipo B Triangular:

Relativamente às incertezas do material volumétrico são calculadas tendo em conta a tolerância (fornecida pelo fabricante) associada ao valor nominal do seu volume. Como a tolerância está associada ao valor nominal do material volumétrico então considera-se uma distribuição triangular, que expressa uma maior probabilidade do volume do material estar próximo do valor nominal. Neste caso,

$$u(xi) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

- Estimativa da incerteza padrão associada a magnitudes de influência (baseado na EN ISO 14956)

$$u(\Delta x_j) = \sqrt{\frac{(x_{j\max} - x_{j\text{adj}})^2 + (x_{j\min} - x_{j\text{adj}})(x_{j\max} - x_{j\text{adj}}) + (x_{j\min} - x_{j\text{adj}})^2}{3}}$$

$x_{j\max}$ = máximo valor do factor de influência x_j durante o período de medição

$x_{j\min}$ = mínimo valor do factor de influência x_j durante o período de medição

$x_{j\text{adj}}$ = valor do factor de influência x_j durante o ajuste

- A incerteza padrão combinada, $\mu(y)$

É calculada com a contribuição numérica de todas as fontes de incerteza, $C_i \mu_i$, obtendo-se a seguinte fórmula:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot \mu^2(x_i)} \text{ em que } C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

De acordo com o GUM a incerteza de medição expandida é dada pela seguinte expressão:

$U = \pm k \cdot \mu(y)$ em que K é o factor de expansão. $K=2$ para um intervalo de confiança de 95%.